M. N. Saha

M. N. Sa[illegible]

Atombau und Spektrallinien

von

Arnold Sommerfeld
Professor der theoretischen Physik an der Universität München



II. Band

2., umgearbeitete und erweiterte Auflage des „Wellenmechanischen Ergänzungsbandes"

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1939

62 Abbildungen

Printed in Germany

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Vorwort

Als ich in den Jahren 1926/27 den wellenmechanischen Ergänzungsband verfaßte, war ich mir darüber klar, daß dieser bei der Neuheit des Gegenstandes nur eine sehr vorläufige Darstellung des Themas werden konnte. In den 10 Jahren seit seinem Erscheinen ist der Stoff bedeutsam angewachsen, so daß die neue Auflage an Umfang und Inhalt ein Vielfaches der früheren Darstellung geworden ist. Trotzdem deckt sie lange nicht den ganzen Inhalt der neuen Mechanik.

Insbesondere habe ich die grundsätzlichen und reichlich abstrakten Dinge (Unschärfe-Fragen, Transformationstheorie, Einfluß des Meßverfahrens auf das Ergebnis der Beobachtungen) in Kapitel III nur kurz berührt, zumal ja hierüber mehrere kompetente Darstellungen vorliegen: Heisenberg, die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie; Dirac, Quantum Mechanics; H. A. Kramers, die Grundlagen der Quantentheorie u. a. m.

Dagegen habe ich mich bemüht, die mathematischen Hilfsmittel der Wellenmechanik nach der funktionentheoretischen und algebraischen Seite lückenlos und möglichst einfach bereitzustellen, wobei ich vielfach neue Methoden benutzt habe, die erst bei der Abfassung dieses Buches allmählich entstanden sind.

Besondere Sorgfalt ist auf Diracs relativistische Theorie des Elektrons verwandt worden. Ich habe sie konsequent in hyperkomplexen Einheiten entwickelt, unter Vermeidung der vierreihigen Dirac-Matrizen, die nur in Zusatz 13 als mögliche Darstellungen jener Einheiten Erwähnung finden. Die große Willkür in der Auswahl dieser Matrizen und die Unmöglichkeit, sie fehlerlos im Gedächtnis zu behalten, scheinen mir ihrer Aufnahme in die Grundlagen der Theorie im Wege zu stehen. Die Spinorentheorie, die in Zusatz 17 kurz besprochen wird, kann vom Standpunkt der hyperkomplexen Einheiten ebenfalls vermieden werden, da man bei der Lorentz-Transformation, wie in Kapitel IV, § 6, gezeigt wird, statt der Eigenfunktionen diese Einheiten, und zwar nach dem gewöhnlichen Tensorschema, transformieren kann.

Es ist bei der ganzen Anlage des Buches selbstverständlich, daß diejenigen Probleme ausführlich zu behandeln waren, die für die Beobachtung

wesentlich sind. Deshalb ist dem photoelektrischen Effekt, dem kontinuierlichen Röntgenspektrum und dem Compton-Effekt je ein besonderes Kapitel gewidmet, wobei je ein besonderer Paragraph von ihrer relativistischen Verfeinerung handelt. Die hierbei verfolgte Methode, Anschluß der Dirac- an die Schrödinger-Gleichung in erster Näherung, wird in dem Kapitel über Störungstheorie allgemein begründet.

Leider war es nicht möglich, die allgemeine Multiplett-Theorie aufzunehmen, ohne das Buch ungebührlich anschwellen zu lassen. Nur der Ursprung der Dubletts und ihrer Zeeman-Effekte aus der Dirac-Theorie sind vollständig entwickelt worden. Auch die Diracsche Strahlungstheorie und manches andere (Breitsche Gleichung, Auger-Effekt) sind fortgeblieben. Die Kernphysik wurde grundsätzlich beiseite gelassen.

Die Hinweise auf Bd. I beziehen sich auf die 5. Auflage desselben.

Meine über 6 Jahre sich erstreckende Arbeit hätte ihr Ziel nicht erreicht, wenn ich mich nicht der treuen Hilfe lieber Mitarbeiter zu erfreuen gehabt hätte. Herr Kollege Bechert hatte mir ein vollständiges Manuskript zur Verfügung gestellt, das der Ausarbeitung von Kapitel III zugrunde liegt. Auch Zusatz 2 rührt wesentlich von Herrn Bechert her. Dr. Franz hat mich bei der Behandlung der Dirac-Gleichung besonders in § 5 und 7 mit Rat und Tat unterstützt, ebenso beim Compton-Effekt in § 5. Die Zusätze 5, 10 und 17 sind in enger Zusammenarbeit mit Dr. Welker entstanden, ebenso Kapitel VI, § 6. Ganz besonderen Dank aber schulde ich Herrn Kollegen Maue, der mir bei der Anlage und Durchführung schwieriger Rechnungen, z. B. in Kapitel VI, § 8, Kapitel VII, § 7 und 8 und Zusatz 16 unermüdlich und mit größter Zuverlässigkeit beigestanden hat.

Bei den Korrekturen des ganzen Buches haben mich die Herren Maue, Waldmann und Welker, nicht nur in formeller, sondern auch in kritisch-sachlicher Hinsicht wirksam unterstützt.

A. Sommerfeld



Inhaltsverzeichnis

1. Kapitel

Einführung in die Wellenmechanik

Grundlagen und einfachste Anwendungen

§ 1

Die Schrödingersche Wellengleichung

Der Gegensatz zwischen makroskopischem und mikroskopischem Geschehen ist oft betont worden. Makroskopisch sieht sich z. B. der Zustand eines Wärme-Gleichgewichtes anders an als mikroskopisch nach der kinetischen Gastheorie. Auch Mechanik und Elektrodynamik sind makroskopischen Ursprungs. Sie ungeändert auf die Verhältnisse im Atom zu übertragen, bedeutet eine unberechtigte Zumutung an die Natur. Aber gewichtige Teilerfolge sprachen zugunsten der Extrapolation ins Mikroskopische. Das Studium der inner-atomaren Elektronenbahnen, das für die gesamte Kenntnis des Atoms, insbesondere für die Entzifferung der Spektren so ungeheuer fruchtbar geworden ist, beruhte auf der klassischen Mechanik und die Korrespondenz-Betrachtungen, die wir zur Beantwortung von Intensitäts- und Polarisations-Fragen benötigten, wurden der klassischen Elektrodynamik entnommen. Was zu den klassischen Prinzipien hinzukam, waren zwei Quantenaxiome. Wir deuten sie, unter Hinweis auf Bd. I, S. 90, Gl. (20) und Bd. I, S. 46, Gl. (6), kurz an durch die beiden Gleichungen:

$$\oint p\,dq = nh \quad \text{(Quanten-Bedingung)}, \tag{1}$$

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad \text{(Frequenz-Bedingung)}. \tag{2}$$

Erstere definiert die ausgezeichneten oder stationären Zustände des Atoms (allgemeiner des betreffenden Systems) und unterscheidet sie durch die ganze Zahl („Quantenzahl") n; letztere bestimmt die Ausstrahlung beim Übergang aus einem ersten in einen zweiten Zustand durch die zugehörigen Energien[1]) E_1 und E_2.

[1]) Wir bezeichnen im folgenden mit E die Totalenergie und unterscheiden sie von derjenigen Energie W, bei welcher der in der Existenz der Masse enthaltene Energiebetrag nicht mitgezählt wird. Beim einzelnen Elektron ist z. B.

$$E = m_0 c^2 + W.$$

Aber verschiedene Anzeichen wiesen darauf hin, daß die mechanischen Gesetze, auch wenn sie in solcher Weise quantentheoretisch ergänzt waren, nicht die volle Wahrheit trafen. Ein besonders einfacher Fall ihres Versagens zeigte sich bei den Rotations-Banden der Moleküle. Diese waren nicht ganzzahlig, sondern halbzahlig zu numerieren (vgl. Bd. I, S. 609 bei Fig. 138), wenn anders die Erfahrungs-Tatsachen ungezwungen wiedergegeben werden sollten. Dies und anderes weist auf den Gegensatz zwischen Mikro- und Makro-Mechanik hin.

Wie können wir nun ohne zu große Willkür zu einer den Atom-Vorgängen angepaßten Mikromechanik gelangen? Wir folgen Erwin Schrödinger[1]), wenn wir von dem umfassenden analytischen System der Hamiltonschen Mechanik[2]) ausgehen. Hamilton entwickelte es im Zusammenhang mit seinen geometrisch-optischen Untersuchungen der astronomischen Instrumente und ließ sich von den Vorstellungen der damals (1828 bis 1837) aufkommenden Wellenoptik inspirieren.

Die Wellenoptik beschreibt die optischen Vorgänge durch lineare partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung und leitet aus ihnen die Wellenflächen (Flächen gleicher Phase) ab. Die Lichtstrahlen können wellenoptisch, wenigstens in isotropen Medien, definiert werden als orthogonale Trajektorien der Wellenflächen.

Die geometrische oder Strahlenoptik andererseits war ursprünglich eine Mechanik Newtonscher Licht-Partikeln, die Lichtstrahlen bedeuteten die Bahnen dieser Partikeln; orthogonal zu ihnen verlaufen die Wellenflächen. Ist $S =$ Const ihre Gleichung, so genügt S einer partiellen Differentialgleichung erster Ordnung zweiten Grades. Dies ist die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung der Mechanik, S bedeutet

$E_0 = m_0 c^2$ heißt die Ruh-Energie des Elektrons. W setzt sich im allgemeinen aus kinetischer und potentieller Energie zusammen, welch letztere selbst nur bis auf eine Konstante bestimmt ist. Bei relativistischer Behandlung ist die Totalenergie E das angemessene Energie-Maß, bei nicht-relativistischer Behandlung ist es bequem und, wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, ausreichend, mit W zu rechnen. Offenbar können wir in (2) $E_1 - E_2$ durch $W_1 - W_2$ ersetzen.

[1]) Die grundlegenden Arbeiten von Schrödinger erschienen in den Ann. d. Phys. 1926 unter dem Titel „Quantisierung als Eigenwertproblem", Bd. 79, erste und zweite Mitteilung, Bd. 80, dritte Mitteilung; Bd. 81, vierte Mitteilung. Ferner Bd. 79 „Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen". Zusammengefaßt in der Monographie: „Abhandlungen zur Wellenmechanik". Leipzig 1927, 2. Aufl., 1928.

[2]) Außer den in Bd. I, S. 117, gegebenen Nachweisen über den Ursprung der Hamiltonschen Theorie vgl. F. Klein: Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert, Jul. Springer 1926, Bd. I, Kap. 5.

entsprechend unserer früheren Bezeichnung Bd. I, S. 108, die Hamiltonsche charakteristische Funktion oder „Wirkungsfunktion". Man gelangt so zunächst zur Differentialgleichung und zur Wirkungsfunktion für den einzelnen Massenpunkt (die einzelne Lichtpartikel) und erweitert die Methode unschwer (durch Zuhilfenahme mehrdimensionaler Betrachtungen) auf beliebige mechanische Systeme.

Wir wollen nun den Hamiltonschen Weg rückwärts gehen. Während Hamilton von der Wellenoptik über die Strahlenoptik zur allgemeinen Formulierung der Makromechanik gelangte, wollen wir mit Schrödinger von der Makromechanik über die Strahlen- und Wellenoptik zur Mikromechanik übergehen. So wie die Wellenoptik eine Verfeinerung der Strahlenoptik für Abmessungen von der Größe der Wellenlänge ist, so erwarten wir eine Mikromechanik zu gewinnen, welche die Makromechanik verfeinert und für Atom-Dimensionen brauchbar macht.

Wir beginnen mit der Makromechanik des einzelnen Massenpunktes in rechtwinkligen Koordinaten. Ausgehend von der Energiegleichung (W = Energie-Konstante, V = potentielle Energie als reine Funktion der xyz)

$$(3) \qquad \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = W - V,$$

erhalten wir nach den allgemeinen Regeln von Bd. I, S. 110, Gl. (18) die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung

$$(4) \qquad \Delta_1 S = 2m(W - V), \qquad \Delta_1 S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2.$$

Δ_1 wird „erster Differential-Parameter" genannt, im Gegensatz zu dem in der folgenden Gleichung vorkommenden „zweiten" oder „Laplaceschen Differential-Parameter" Δ. Andererseits schreiben wir die Differentialgleichung der Wellenoptik an

$$(5) \qquad \Delta u = \frac{1}{a^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \qquad \Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}.$$

u ist eine rechtwinklige Komponente des optischen Feldes, a die (von Ort zu Ort im allgemeinen variable) Phasen-Geschwindigkeit des Lichtes. Wir wollen aber die Zeitabhängigkeit, auf die wir erst im nächsten Paragraphen eingehen, sogleich eliminieren durch den monochromatischen Ansatz

$$(5a) \qquad u = \psi e^{\pm i\omega t}.$$

Wir setzen

$$\frac{\omega}{a} = k$$

und nennen k die „Wellenzahl". Diese Benennung rechtfertigt sich dadurch, daß im Falle einer ebenen Welle (vgl. den nächsten Paragraphen) k gleich $2\pi/\lambda$ wird, wo λ die Wellenlänge, d. h. die räumliche Periodizität der ebenen Welle ist. Ferner führen wir den Brechungsindex n gegen Vakuum ein (die Indizes 0 weisen auf „Vakuum" hin, a_0 ist also gleich der gewöhnlichen Lichtgeschwindigkeit c):

$$n = \frac{a_0}{a} = \frac{c}{a}, \quad k = n\,k_0. \tag{5b}$$

Mit diesen Bezeichnungen folgt aus (5) und (5a):

$$\Delta\psi + n^2 k_0^2 \psi = 0 \tag{6}$$

Von hier aus gewinnen wir den Übergang zur Strahlenoptik nach einem Gedanken von Debye[1]) folgendermaßen. In der Strahlenoptik sehen wir die Wellenlänge λ_0 als „klein", also k_0 als „groß" an („klein" heißt unendlich klein gegen alle vorkommenden Abmessungen der optischen Apparatur). Wir schreiben:

$$\psi = A\,e^{i k_0 q S}. \tag{6a}$$

Der Faktor q ist aus Dimensionsgründen hinzugefügt: S hat die Dimension der Wirkung (erg · sec). $k_0 q$ muß also die Dimension einer reziproken Wirkung haben. (In 6a) behandeln wir A und S als „langsam veränderliche Größen"; d. h. wir vernachlässigen in den Ableitungen

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \left(i k_0 q A \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial x}\right) e^{i k_0 q S},$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \left[-k_0^2 q^2 A \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + i k_0 q A \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + 2 i k_0 q \frac{\partial A}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}\right] e^{i k_0 q S}$$

alle niederen Potenzen von k_0 gegen die jeweils höchste. Gl. (6) geht dann nach Fortheben von k_0^2 über in

$$\Delta_1 S = \frac{n^2}{q^2}. \tag{7}$$

Dies ist die für die Strahlenoptik charakteristische Differentialgleichung des „Eikonals". Der Vergleich mit (4) liefert

$$n^2 = 2\,m\,q^2 (W - V). \tag{8}$$

Die Hamiltonsche Mechanik operiert also, wenn wir sie strahlenoptisch deuten, mit einem nach Maßgabe von V variablen Brechungsindex; man hat etwas Ähnliches wie den krummlinigen Strahlengang in den Luftschichten der Erd-Atmosphäre. Wir setzen diesen Wert von n in die wellen-

[1]) Vgl. A. Sommerfeld und J. Runge, Ann. d. Phys. **35**, 290 (1911).

optische Differentialgleichung (6) ein und erhalten dadurch neben dem strahlenoptischen ein wellenoptisches Abbild der Mechanik:

$$\Delta\psi + 2\,m\,(q k_0)^2\,(W - V)\,\psi = 0. \tag{9}$$

Hier ist noch der unbestimmte Faktor q zu wählen. Wir bemerkten im Anschluß an Gl. (6a), daß das Produkt $q k_0$ von der Dimension einer reziproken Wirkung ist. Daraufhin setzen[1]) wir, indem wir einen unbenannten Faktor f einführen:

$$q k_0 = \frac{2\pi}{h} \cdot f = \frac{f}{\hbar}. \tag{10}$$

Wir werden im nächsten Paragraphen zeigen, daß f gleich 1 zu setzen ist. Indem wir das vorwegnehmen, erhalten wir aus (9) als endgültige Differentialgleichung der Mikromechanik im einfachsten Falle (einzelner Massenpunkt, konservatives Kraftfeld)

$$\Delta\psi + \frac{2\,m}{\hbar^2}\,(W - V)\,\psi = 0. \tag{11}$$

Wir nennen diese Gleichung die Wellengleichung[2]), ψ die Wellenfunktion und betrachten (11) als Fundament der Wellenmechanik.

Zur Integration der Wellengleichung wollen wir hier nur bemerken: Es kommt darauf an, solche Integrale ψ zu finden, die im ganzen Gültigkeitsbereich der Koordinaten eindeutig und stetig sind, mit Einschluß der Grenz- oder Randpunkte. Die solchergestalt auftretende Randbedingung der Stetigkeit liefert nun überraschenderweise einen vollen Ersatz für unsere Quantenbedingung (1). Die in (1) auftretende Quantenzahl n stellt sich von selbst bei der Lösung des betreffenden „Randwertproblems" ein. Unsere Quantenbedingung (1) wird auf diese Weise als besonderes Axiom entbehrlich. Die Sache liegt hier ähnlich wie bei den Randwert-Problemen der gewöhnlichen Mechanik, z. B. bei der schwingenden Saite, wo ja ebenfalls durch die Randbedingungen (Befestigung der Saite an ihren Enden) eine ganze Zahl n eingeführt wird, welche die verschiedenen Schwingungsformen von Grundton und Obertönen unterscheidet und gleich der (um 1 vermehrten) Anzahl der Knoten ist.

[1]) Nach dem Vorgange von Dirac ist es üblich geworden, die Bezeichnung $\hbar$ für $h/2\pi$ zu benutzen, wovon wir oben in (10) und (11) Gebrauch machen. Dieses $\hbar$ kommt in der Wellenmechanik mit überwiegender Häufigkeit vor. Trotzdem bleibt das ursprüngliche Plancksche h die Fundamental-Konstante der Quantentheorie. Dies zeigt sich in der Quantenbedingung (1), in dem Ausdruck h^3 für den Elementarbereich des Phasenraumes, in den Formeln für die Comptonsche und die de Brogliesche Wellenlänge u. a. m.

[2]) Schrödinger selbst benutzte ursprünglich den Namen „Wellengleichung" für eine zu (5) analoge, die Zeit enthaltende Gleichung. Wir werden letztere zum Unterschiede von (11) „zeitabhängige Wellengleichung" nennen.

Um auch die Frequenz-Bedingung (2) (in gewissem Sinne) wellenmechanisch entbehrlich zu machen, müssen wir unsere Wellengleichung zunächst in bezug auf ihre Zeit-Abhängigkeit ergänzen.

§ 2
Das freie Elektron und seine Wellenlänge. De Broglie's ursprüngliche Theorie

Wir betrachten als denkbar einfachstes Anwendungs-Beispiel der Wellengleichung einen Massenpunkt im kräftefreien Falle. Nach[1]) (1. 11) haben wir dann mit $V = 0$

$$(1) \qquad \Delta\psi + k^2\psi = 0; \quad k^2 = \frac{2m}{h^2} W$$

Wir integrieren diese Differentialgleichung wie im optischen Problem der ebenen Welle. Indem wir die positive x-Richtung auszeichnen, schreiben wir

$$(2) \qquad \psi = A e^{ikx}.$$

Der Bereich der x-Koordinate erstreckt sich von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$. Unsere Lösung ist einschließlich dieser Grenzpunkte eindeutig und stetig, genügt also unserer allgemeinen Randbedingung, und zwar für jeden positiven Wert von W. Während in anderen Fällen die Randbedingung nur durch spezielle Wahl des Energieparameters erfüllt werden kann, bleibt hier die Energie unbestimmt. Setzen wir $W = mv^2/2$, so ergibt sich aus (1)

$$(3) \qquad k = \frac{mv}{h}.$$

Die räumliche Periode unserer ψ-Funktion, d. h. die Wellenlänge λ wird also

$$(4) \qquad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv}.$$

Dies ist die berühmte de Brogliesche Formel für die Zuordnung einer Wellenlänge zur translatorischen Bewegung eines Massenpunktes. In der Tat hat Louis de Broglie[2]) in seiner These (Paris 1924) noch vor den Schrödingerschen Arbeiten diese Zuordnung vorgenommen. Damit war

[1]) (1. 11) bedeutet § 1, Gl. (11). Diese abkürzende Bezeichnung, evtl. bei Rückverweisung auf frühere Kapitel mit vorangestellter Zahl des betr. Kapitels (I, II, ...) werden wir stets im folgenden anwenden.

[2]) Abgedruckt im Journ. de Phys. 7 (1926).

ein Dualitätsprinzip[1]) in die Physik eingeführt worden, welches bald reiche experimentelle Früchte tragen sollte (Davisson und Germer, 1927) und welches unter allen erstaunlichen Entdeckungen dieses Jahrhunderts die erstaunlichste ist: Die Doppelnatur des Lichtes als Lichtwelle und Lichtquant überträgt sich auf das Elektron und weiterhin auf alle Materie; neben ihre korpuskulare Natur stellt sich, theoretisch und experimentell als gleichberechtigt, ihre Wellennatur.

Eine formale Verallgemeinerung des Ansatzes (2), die ebenfalls durch die gewöhnliche Optik nahegelegt wird, nämlich für ein Elektron, das in einer beliebigen Richtung (α, β, γ) fortschreitet, ist

$$\psi = A e^{ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)}, \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1, \tag{5}$$

wofür wir kürzer schreiben

$$\psi = A e^{i\vec{k}\vec{r}}. \tag{6}$$

Hier ist $\vec{k}$ der „Vektor der Wellenzahl" mit den Komponenten

$$k_x = k\alpha, \quad k_y = k\beta, \quad k_z = k\gamma. \tag{6a}$$

Offenbar erfüllt (5) die Differentialgleichung (1) ebenso wie der etwas speziellere Ansatz (2).

Wir kommen zu einem zweiten fundamentalen Punkt der ursprünglichen de Broglieschen Theorie.

De Broglie ordnet jedem System von der Energie E bzw. der Masse m eine Schwingungszahl ν zu durch die Einsteinsche Doppelgleichung

$$E = mc^2 = h\nu. \tag{7}$$

Von den beiden hier vereinigten Aussagen ist die eine das Gesetz von der Trägheit der Energie (Bd. I, S. 18), die andere Einsteins lichtelektrische Gleichung (Bd. I, S. 11) in einer prinzipiell vereinfachten Form. Dabei bedeutet m nicht die Ruhmasse (wie in der Formel $mv^2/2$ für die kinetische Energie), sondern die totale Masse, als Äquivalent aller Energie-Beträge innerhalb des Systems.

Durch Einführung der Schwingungszahl ν erweitert de Broglie den räumlichen Zustand ψ, den wir uns durch die Schrödinger-Gleichung bestimmt denken, zu einem raumzeitlichen Vorgang

$$u = \psi e^{2\pi i\nu t} = \psi e^{i\omega t}. \tag{8}$$

[1]) Statt Dualität sagt man nach dem Vorgange von Bohr besser Komplementarität, um anzudeuten, daß beide Auffassungen, die korpuskulare und die wellenartige, sich gegenseitig ergänzen, wobei man je nach der Fragestellung bald die eine, bald die andere zu verwenden hat, ohne daß sie je in Widerspruch zueinander kommen können.

Hier ist nach (7)

$$\omega = \frac{E}{\hbar}. \tag{9}$$

Das Vorzeichen von i im Exponenten von (8) ist an sich willkürlich; wir werden im allgemeinen das in (8) angeschriebene negative Vorzeichen bevorzugen.

Indem wir zum Sonderfall der ebenen Welle (kräftefreies Elektron) in Gl. (2) zurückkehren, schreiben wir

$$u = A\,e^{ikx - i\omega t}. \tag{10}$$

Der Exponent bedeutet die „Phase" der Welle. Für einen festgehaltenen Wert der Phase wird

$$k\,dx - \omega\,dt = 0.$$

Daraus erhalten wir die „Phasengeschwindigkeit", die wir wie in (1. 5) mit a bezeichnen wollen:

$$a = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}. \tag{11}$$

Setzen wir ω aus (9) und k aus (3) ein, so ergibt sich[1])

$$a = \frac{E}{m\,v}$$

und daher wegen (7)

$$a = \frac{c^2}{v}. \tag{12}$$

Da $v < c$ ist, folgt hieraus $a > c$. Die Phase der de Broglie-Wellen pflanzt sich hiernach mit Überlichtgeschwindigkeit fort.

Wir wollen andererseits zeigen, daß v für unseren Wellenvorgang (2) die Rolle der Gruppengeschwindigkeit spielt. Bezeichnen wir diese mit b, so behaupten wir also

$$v = b, \quad a\,b = c^2. \tag{13}$$

Zur Definition der Gruppengeschwindigkeit dient, als Gegenstück zu Gl. (11), vgl. Zusatz 1 am Ende des Bandes,

$$b = \frac{d\omega}{dk}. \tag{14}$$

[1]) Hier liegt eine Inkonsequenz vor, insofern m in (7) die totale Masse, in (3) aber zunächst die Ruhmasse bedeutet, entsprechend der Ableitung von (3) aus der gewöhnlichen Formel der kinetischen Energie. Wir verschieben die Aufklärung dieses Punktes bis zum Ende des Paragraphen.

Zum Beweise von (13) schreiben wir nach (9) und (3)

$$\omega = \frac{E}{h} = \frac{1}{h}\left(\cdots + \frac{m}{2} v^2 + \cdots\right), \qquad k = \frac{m v}{h}. \tag{15}$$

Die Punkte deuten an, daß zu dem hingeschriebenen Gliede noch ein konstantes hinzutritt, welches die Ruh-Energie bedeutet, und weitere Korrektions-Glieder, welche der relativistischen Veränderlichkeit der Masse Rechnung tragen. Hieraus durch Differentiation nach v:

$$d\omega = \frac{m}{h} v\, d v, \quad d k = \frac{m}{h} d v, \tag{16}$$

also folgt, entsprechend unserer Behauptung in (13)

$$b = \frac{d\omega}{dk} = v.$$

Daß die Geschwindigkeit v unseres Massenteilchens nicht der Fortpflanzung a einer monochromatischen Welle, sondern derjenigen b einer Wellengruppe entspricht, ist von allgemeiner Bedeutung. Nicht die monochromatische Welle ist das physikalische Bild des bewegten Massenpunktes, sondern die Wellengruppe oder, wie man auch sagt, das Wellenpaket.

Zur allgemeinen Charakterisierung des ursprünglichen de Broglieschen Standpunktes sei schließlich bemerkt: de Broglie ließ als materiellen Kern des Wellensystems, durch das er den Massenpunkt ersetzte, eine Unendlichkeitsstelle der Wellenfunktion zu. Dadurch tritt an die Stelle der mathematischen Eindeutigkeit, wie sie in der späteren Schrödingerschen Theorie der Eigenfunktionen herrscht, eine gewisse physikalische Willkür. Wir sehen daher die de Brogliesche Theorie als einen bedeutsamen Vorläufer der Wellenmechanik an, aber nicht als deren endgültige mathematische Form.

Im Anschluß an die Begriffe „Phasengeschwindigkeit" und „Gruppengeschwindigkeit" können wir eine Lücke ausfüllen, die bei der Aufstellung der Wellengleichung im ersten Paragraphen gelassen wurde: Die Bestimmung des Zahlenfaktors f in (1 10). Wir setzten dort willkürlich $f = 1$ und beweisen[1]) dies jetzt dadurch, daß wir verlangen: die zur Phasengeschwindigkeit der Materiewelle gehörende Gruppengeschwindigkeit soll exakt gleich der Partikel-Geschwindigkeit v sein. Die letztere Aussage und die frühere Behauptung $f = 1$ sind in der Tat äquivalent: indem wir früher $f = 1$ setzten, konnten wir unseren Satz von der Gruppengeschwindigkeit beweisen; indem wir jetzt auf diesen Beweis verzichten

[1]) Ähnlich Schrödinger in Vier Vorlesungen über Wellenmechanik, gehalten an der R. Institution in London, deutsch bei Jul. Springer, Berlin 1928.

und den Satz als physikalisch sinnvoll postulieren, können wir die Behauptung $f = 1$ beweisen.

Wir gehen von Gl. (1. 11) aus, in der bei unbestimmtem f zum zweiten Gliede der Faktor f^2 hinzutritt. Infolgedessen wird die Bedeutung von k in (1) nunmehr

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} W f^2, \quad k = \frac{m v f}{\hbar}. \tag{17}$$

Aus (11) folgt dann in der dort angegebenen Weise

$$u = \frac{\omega}{k} = \frac{c^2}{v f}.$$

Andererseits ergibt sich aus (15) und dem jetzigen Werte von k in (17)

$$d\omega = \frac{m v\, d v}{\hbar}, \quad d k = \frac{m f\, d v}{\hbar}.$$

Die Definition der Gruppengeschwindigkeit in (14) besagt also

$$b = \frac{v}{f};$$

mithin

$$f = 1 \tag{18}$$

infolge unseres Postulates $b = v$.

Wir kommen nun zur Aufklärung der in Anm. 1 von S. 8 gerügten Inkonsequenz bezüglich der Bedeutung von m als Ruhmasse einerseits und bewegter Masse andererseits. Wir haben zu dem Ende zu zeigen, daß in der de Broglieschen Formel (1) bei strenger relativistischer Rechnung m tatsächlich die bewegte Masse bedeutet.

Dabei sehen wir uns vor die Schwierigkeit gestellt, daß die Grundlagen der Wellenmechanik, soweit sie bisher dargestellt wurden, nicht für relativistische Rechnungen ausreichen. Wollten wir im relativistischen Falle denselben Weg zur Begründung von (1) gehen wie am Anfang dieses Paragraphen, so müßten wir nicht von der Schrödinger-, sondern von ihrer relativistischen Verallgemeinerung, nämlich im Falle eines Elektrons von der Dirac-Gleichung ausgehen. Wir werden dies in Kap. IV, § 1 tun und dabei als Bedingung für die exponentielle Lösbarkeit der Dirac-Gleichung die de Brogliesche Formel wiederfinden, aber mit

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}. \tag{19}$$

Hier wollen wir uns, um nicht auf Späteres vorzugreifen — nach dem Vorbilde der de Broglieschen These — der Lorentz-Transformation bedienen. Die Ableitung wird dann zwar nicht ganz zwangsläufig, empfiehlt sich aber

adurch, daß sie auf die Grundlagen der Relativität und der Wellenmechanik uruckgeht. Wir betrachten also ein mit der Partikel bewegtes „Ruhsystem" $_0 t_0$ und ein „Beobachter-System" xt, in dem die Partikel die Geschwindig-eit v hat. Dann gilt

$$(20)\qquad x_0 = \frac{x - vt}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad t_0 = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

ir wenden Gl. (7) einerseits auf das Ruhsystem, andererseits auf das eobachter-System an:

$$E_0 = m_0 c^2 = h\nu_0, \quad E = mc^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}c^2 = h\nu$$

raus folgt

$$(21)\qquad \nu_0 = \sqrt{1-\beta^2}\,\nu.$$

s liegt nahe, den Wellenvorgang im Ruhsystem, in dem ja keine Richtung sgezeichnet ist, als reine Zeitfunktion anzusetzen. Wählen wir für letztere eselbe Form wie in (8) mit $\psi = \text{Const} = A$, so haben wir

$$(22)\qquad u = A e^{2\pi i \nu_0 t_0}$$

em entspricht im Beobachter-System nach (20) und (21)

$$(22\text{a})\qquad u = A e^{-2\pi i \nu\left(t - \frac{v}{c^2}x\right)}.$$

chreiben wir hierfür wie in (10)

$$(22\text{b})\qquad u = A e^{i(\omega t - kx)},$$

ergibt sich mit Rücksicht auf (7)

$$(22\text{c})\qquad k = 2\pi\nu\frac{v}{c^2} = \frac{2\pi}{h}mv,$$

so für die de Brogliesche Wellenlänge

$$(23)\qquad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv}.$$

abei ist wie in (7) m die bewegte Masse. Aus Gl. (22a) liest man auch nmittelbar den Wert der Phasengeschwindigkeit ab, indem man das ifferential des Exponenten in (22a) gleich Null setzt, nämlich:

$$(24)\qquad \frac{dx}{dt} = a = \frac{c^2}{v}$$

Übereinstimmung mit (12).

Dieser zunächst so seltsam anmutende Überlichtgeschwindigkeits-Wert on a ist also nichts anderes als ein (reziprok genommener) Koeffizient in er Lorentz-Transformation (20).

Wir müssen aber auch verifizieren, daß bei dieser relativistischen Verschärfung der de Broglie-Formel die fundamentale Gleichheit von Gruppengeschwindigkeit und Partikelgeschwindigkeit erhalten bleibt. Dazu bilden wir mit Rücksicht auf $\omega = E/h$, Gl. (7), und $k = mv/h$, Gl. (22c),

$$b = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{d(mv)} = \frac{c^2\,dm}{v\,dm + m\,dv} = \frac{c^2}{v + m\,dv/dm}. \tag{25}$$

Es ist aber

$$\frac{dm}{dv} = \frac{m_0}{c}\,\frac{\beta}{(1-\beta^2)^{3/2}}, \quad \frac{dv}{dm} = \frac{c^2}{m}\,\frac{1-\beta^2}{v};$$

daher

$$b = \frac{c^2}{v + c^2(1-\beta^2)/v} = \frac{c^2 v}{v^2 + c^2 - c^2\beta^2}, \tag{25a}$$

also in der Tat

$$b = v. \tag{26}$$

Nach dem Vorstehenden könnte es so scheinen, als ob der Ansatz (7) $h\nu = E$ physikalisch notwendig sei. Das ist nicht der Fall. Für relativistische Betrachtungen ist zwar, wie wir schon in der Anmerkung zu S. 1 sagten, die Normierung der Energie $E = m_0 c^2 + W$ die gegebene. Aber für die eigentliche Schrödinger-Theorie ist sie unnütz schwerfällig; hier werden wir (7) naturgemäßer ersetzen durch

$$h\nu = E - E_0 = W, \quad \omega = \frac{W}{h}. \tag{27}$$

Zur vorläufigen Begründung ist folgendes zu sagen: Selbst bei dem gegenüber (27) verallgemeinerten Ansatz

$$h\nu = W + C \quad (C \text{ beliebig}) \tag{27a}$$

ändert sich die Gruppengeschwindigkeit nicht, die ja, vgl. (25), nur von dE (bzw. dW) abhängt. Anders die Phasengeschwindigkeit, die aber nur eine Rechnungsgröße ist. Die eigentlichen physikalischen Größen der Wellenmechanik sind nicht die Wellenfunktionen u mit ihrer nach (27a) willkürlichen Zeitabhängigkeit, sondern die aus ihnen zu berechnenden Größen: Strom und Dichte, vgl. § 7. Die Dichte, welche nach § 7 durch $|u|^2$ gegeben ist, wird bei der hier in Rede stehenden kräftefreien Bewegung des einzelnen Teilchens von der Wahl der Zeitabhängigkeit offenbar unabhängig. Dasselbe gilt von dem Strom, der gleich Dichte mal Gruppengeschwindigkeit wird.

Wir haben in diesem Paragraphen $V = 0$ gesetzt, also auch die potentielle Energie in spezieller Weise normiert. Wir werden am Ende von Zusatz 3 zeigen, daß dies ohne Beeinflussung der physikalischen Größen möglich ist (spezieller Fall der viel allgemeineren „Eichinvarianz"). Offenbar hängt

e Freiheit in der Normierung von V zusammen mit der Willkür (27a)
der Wahl der Zeitabhängigkeit. Da nämlich W die Summe von kinetischer
d potentieller Energie ist, bedeutet eine Umnormierung von V um eine
nstante C auch eine Änderung von W um dieselbe Konstante. Bestimmt
nur die Differenz $W - V$ als wellenmechanischer Ersatz der kinetischen
ergie; in diesem Sinne tritt ja $W - V$ in Gl. (1.3) und daher auch in der
rödinger-Gl. (1.11) auf.

§ 3

Erläuterung der mathematischen Methode: Kugelfunktionen, Besselsche Funktionen

Im folgenden werden uns fortgesetzt lineare Differentialgleichungen
egnen, die so zu integrieren sind, daß die Lösungen in einem vorgegebenen
reich eindeutig und einschließlich der Randpunkte stetig sind. Das ist
der Regel nur möglich, wenn in der Differentialgleichung ein verfügbarer
rameter vorkommt, dem man passende Werte erteilt. Diese Werte
ßen Eigenwerte, die zugehörigen Lösungen Eigenfunktionen. Die
nze Theorie ist ursprünglich für die schwingende Saite mit örtlich variabler
ssenverteilung oder, was auf dasselbe hinauskommt, für die Wärme-
tung in einem Stabe mit örtlich variabler Leitfähigkeit (Sturm-Liou-
llesche Probleme) entwickelt[1]. Wir geben hier natürlich nur so viel
n dieser Theorie, als wir unbedingt nötig haben werden, und erläutern
s Verfahren sogleich an speziellen Beispielen.

A. Kugelfunktionen

Ausgehend von der Schwingungsgleichung in drei Dimensionen:

$$\Delta u + k^2 u = 0,$$

e sie etwa in der Akustik auftritt, führe man bei einem Randwertproblem
t Kugel-Symmetrie Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein. Man erhält bekanntlich:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}+k^2 u=0.$$

r wünschen diese Gleichung durch Separation zu integrieren, d. h. wir
zen

$$u = R(r)\cdot\Theta(\vartheta)\cdot\Phi(\varphi).$$

[1]) Vgl. hierüber und über alle mathematischen Randwertprobleme das
rzügliche Werk von Courant-Hilbert, Methoden der mathem. Physik.
l Springer, 1924, Bd. I, 2. Aufl., 1931; Bd. II, 1937.

Während R erst durch Randbedingungen vollständig zu bestimmen ist, sind Θ und Φ bereits durch die Forderung der Eindeutigkeit und Stetigkeit in den Koordinaten-Bereichen

$$0 \leqq \vartheta \leqq \pi, \quad -\pi \leqq \varphi \leqq +\pi$$

definiert, bis auf je eine verfügbar bleibende ganze Zahl, wie wir sogleich sehen werden.

Wir betrachten zunächst $\Phi(\varphi)$. φ können wir als zyklische Koordinate bezeichnen, da sie in der Differentialgleichung (1) nicht explizite vorkommt. Dem entspricht es, daß wir $\Phi(\varphi) = e^{\pm i m \varphi}$ setzen. Die Forderung der Eindeutigkeit führt auf ganzzahliges m. Solange wir im Exponenten von Φ das doppelte Vorzeichen schreiben, dürfen wir m als positiv voraussetzen. Dies soll bis auf weiteres geschehen.

Wir tragen Φ in die Differentialgleichung ein, dividieren durch $R\Theta\Phi$ und multiplizieren mit r^2. Es entsteht:

$$\text{(1a)} \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{r^2}{R}\left(\frac{d^2 R}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d R}{d r} + k^2 R\right) \\ &\qquad = -\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left\{\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right\} + \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}. \end{aligned} \right.$$

Der gemeinsame Wert der linken und rechten Seite muß gleich einer Konstanten, sagen wir λ, sein. Daher die Differentialgleichung für Θ:

$$\text{(1b)} \qquad \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left\{\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right\} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta = 0.$$

Die „Separations-Konstante" λ ist zugleich der „Eigenwert-Parameter" dieser Differentialgleichung. Wir führen $x = \cos\vartheta$ als unabhängige Variable ein, schreiben $\Theta(\vartheta) = y(x)$ und berücksichtigen

$$\sin\vartheta\, d\vartheta = -dx, \quad \sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta} = -(1 - x^2)\, y'.$$

Dann ergibt sich aus (1b):

$$\text{(2)} \qquad (1 - x^2)\, y'' - 2 x y' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2}\right) y = 0.$$

Dies ist die Differentialgleichung der allgemeinen (sogenannten zugeordneten) Kugelfunktionen. Das Produkt $y(\cos\vartheta)\,\Phi(\varphi)$ ist eine „Kugelflächenfunktion", und zwar eine sogenannte tesserale[1]).

[1]) Die Bezeichnungen zonale, tesserale und (als Spezialfall bei maximalem m) sektorielle Kugelflächenfunktion rühren von Maxwell her; vgl. das sehr lesenswerte Kap. 9 des Treatise.

Zunächst einige Allgemeinheiten über lineare Differentialgleichungen, insbesondere solche der zweiten Ordnung (die folgenden Aussagen ließen sich leicht auf Differentialgleichungen $n$ter Ordnung ausdehnen).

Singuläre Stellen einer linearen Differentialgleichung nennt man solche Werte der unabhängigen Variablen x, für welche einer der Koeffizienten unendlich wird, nachdem man mit dem Koeffizienten der höchsten Ableitung von y durchdividiert hat. Alle anderen Stellen heißen regulär.

An einer regulären Stelle $x = x_0$ läßt sich die Differentialgleichung durch zwei Potenzreihen integrieren, die bzw. mit $(x - x_0)^0$ oder $(x - x_0)^1$ beginnen. Mit willkürlichen Konstanten multipliziert und addiert geben sie das allgemeine Integral der Gleichung. Die singulären Stellen andererseits zerfallen in zwei Gruppen, je nachdem in ihnen Potenzentwicklungen möglich sind oder nicht, wobei aber diese Entwicklungen im allgemeinen mit nicht ganzen Potenzen beginnen können. Die singulären Stellen der ersten Gruppe heißen „Stellen der Bestimmtheit", die der zweiten Gruppe sind in höherem Grade singulär.

Um den Exponenten α des Anfangsgliedes der Potenzentwicklung für eine Stelle der Bestimmtheit $x = x_0$ zu finden, macht man den Ansatz

$$y = z^{\alpha}(a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots) = \sum a_i z^{\alpha + i}, \quad z = x - x_0 \tag{3}$$

und bestimmt α als Wurzel einer quadratischen Gleichung, der sogenannten charakteristischen Gleichung. Man erhält sie, wenn man (3) in die linke Seite der Differentialgleichung einträgt und den Faktor der niedrigsten Potenz $z^{\alpha-2}$ gleich Null setzt. Nullsetzen der Faktoren der folgenden höheren Potenzen liefert eine Rekursionsformel für die a_i.

Damit das geschilderte Verfahren zum Ziele führt, muß, wie man leicht bei Ausführung der Rechnung erkennt, die folgende Bedingung erfüllt sein: Die Koeffizienten von y'', y', y in der Differentialgleichung dürfen an der fraglichen Stelle (sie heiße wieder $z = 0$) relativ zueinander nicht stärker unendlich werden als bzw.

$$1, \quad \frac{1}{z}, \quad \frac{1}{z^2}. \tag{4}$$

Dieses Kriterium ist somit hinreichend für die Möglichkeit der Entwicklung (3) oder, was dasselbe ist, für das Vorhandensein einer Stelle der Bestimmtheit; daß es dafür auch notwendig ist, wollen wir hier nicht beweisen.

Unterscheiden sich an einer solchen Stelle die beiden Wurzeln α_1, α_2 der charakteristischen Gleichung um eine ganze Zahl, so treten in derjenigen Partikular-Lösung, die zu dem α mit kleinerem Realteil gehört, Besonderheiten (evtl. logarithmische Glieder) auf, vgl. Zusatz 2 bei Gl. (7). Wir

gehen darauf hier nicht ein, weil wir uns zunächst nur für die stetigen Lösungen unserer Differentialgleichung interessieren.

Häufig ist es bequem, statt y eine neue abhängige Variable v einzuführen, indem man (3) ersetzt durch:

$$y = z^{\alpha} v, \quad v = \sum a_{\nu} z^{\nu}. \tag{5}$$

Im Falle der Differentialgleichung (2) sind die Stellen $x = \pm 1$ zwar singulär, gehören aber, wie wir leicht zeigen, zu den „Stellen der Bestimmtheit". Setzen wir z. B., um die Stelle $x = 1$ zu untersuchen, $z = x - 1$, so geht (2) über in

$$y'' + \frac{2}{z}\frac{z+1}{z+2}y' - \left(\frac{\lambda}{z(z+2)} + \frac{m^2}{z^2(z+2)^2}\right) y = 0.$$

Das Kriterium (4) ist also erfüllt. Ferner folgt, wenn wir den Ansatz (3) benutzen und den Faktor von $z^{\alpha-2}$ bilden:

$$\left(\alpha(\alpha - 1) + \alpha - \frac{m^2}{4}\right) a_0 = 0;$$

da man a_0 als von Null verschieden voraussetzen darf, wird die charakteristische Gleichung:

$$\alpha^2 - \frac{m^2}{4} = 0, \quad \alpha = \pm \frac{m}{2}. \tag{6}$$

Dieselben Exponenten ergeben sich für die Stelle $x = -1$ aus der Substitution $z = x + 1$.

Um die Stelle $x = \infty$ zu untersuchen, macht man allgemein die aus der Funktionentheorie bekannte Substitution $x = 1/t$ und erhält im Falle von (2) (die Punkte bedeuten Differentiationen nach t):

$$\ddot{y} + \frac{2t}{t^2 - 1}\dot{y} + \frac{1}{t^2(t^2 - 1)}\left(\lambda - \frac{m^2 t^2}{t^2 - 1}\right) y = 0.$$

Anwendung des Kriteriums (4) zeigt wie oben, daß auch $t = 0$ eine Stelle der Bestimmtheit ist. Die charakteristische Gleichung wird $\alpha(\alpha - 1) - \lambda = 0$.

Wegen der verlangten Stetigkeit von y im Bereich $-1 \leqq x \leqq +1$ suchen wir nun denjenigen Funktionszweig, der an den beiden Grenzen $x = \pm 1$ den Exponenten $+\frac{m}{2}$ hat (m als positiv vorausgesetzt). Nach Anweisung der Gl. (5) setzen wir also

$$y = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} v, \tag{7}$$

indem wir gleichzeitig die beiden charakteristischen Potenzen z^{α} der im Endlichen gelegenen Singularitäten $\left(\alpha = +\frac{m}{2}, \; z = x \mp 1\right)$ von y ab-

spalten. Für v ergibt sich leicht durch Umrechnung von (2) die Differentialgleichung:

$$(1-x^2)\,v'' - 2\,(m+1)\,x\,v' + (\lambda - m - m^2)\,v = 0. \tag{8}$$

Sie läßt sich integrieren durch den Ansatz:

$$v = \sum a_\nu\, x^\nu\,; \tag{9}$$

für die a_ν findet man durch Eintragen in die Differentialgleichung und Nullsetzen des Faktors von x^ν die folgende Rekursionsformel:

$$(\nu+2)\,(\nu+1)\,a_{\nu+2} = \{\nu(\nu-1) + 2\,(m+1)\,\nu - \lambda + m + m^2\}\,a_\nu\,. \tag{10}$$

Wir bemerken zunächst: Wenn wir $a_0 \neq 0$ und $a_1 = 0$ machen, so enthält unsere Reihe nur *gerade* Potenzen; im umgekehrten Falle, nämlich $a_0 = 0$, $a_1 \neq 0$, nur *ungerade* Potenzen von x. Sodann aber: Sorgen wir durch Wahl von λ dafür, daß der Faktor von a_ν, sagen wir für $\nu = n$, verschwindet, so verschwinden nach der Rekursionsformel alle Koeffizienten $a_{n+2}, a_{n+4} \ldots$ und unsere Reihe (9) bricht mit dem Gliede $\nu = n$ ab. Diese Wahl von λ bedeutet die *Bestimmung des Eigenwertes der Kugelfunktionen*. Aus (10) folgt nämlich durch Nullsetzen der rechten Seite für $\nu = n$:

$$\lambda = n\,(n-1) + 2\,(m+1)\,n + m\,(m+1) = (n+m)\,(n+m+1)\,.$$

Da auf diese Weise v vom Grade n wird, ergibt sich als *Grad der zugehörigen Eigenfunktion* u, vgl. (7), $n+m$, wofür wir l setzen wollen; in diesem l geschrieben, lautet der Eigenwert einfach:

$$\lambda = l\,(l+1)\,. \tag{11}$$

Die vorstehende Bestimmung von Eigenwert und Eigenfunktion ist in allen Fällen anwendbar, wo die Differentialgleichung auf eine *zweigliedrige Rekursionsformel* führt. Wir werden sehen, daß dies bei den wichtigsten Quantenproblemen, die sich exakt lösen lassen, die Regel ist. Ein Kriterium für die Zweigliedrigkeit der Rekursionsformel werden wir in Zusatz 2 behandeln.

Unser Verfahren, das auf dem erzwungenen Abbrechen einer Potenzreihe beruht, nennen wir *Polynom-Methode*.

Es ist klar, daß es *hinreichenden* Charakter hat. Denn unser Polynom ist [auch nach Multiplikation mit den abgespaltenen Faktoren, vgl. (7)] sicher stetig in dem betrachteten Bereich (hier $x = -1$ bis $x = +1$), stellt also eine Eigenfunktion dar. Daß unser Verfahren auch *notwendigen* Charakter hat, d. h. daß es außer den gefundenen keine anderen Eigenfunktionen der Differentialgleichung gibt, kann hier nicht bewiesen werden.

Die übliche Bezeichnung für unser y aus Gl. (7) ist $P_l^m(x)$. Da n als Grad des Polynoms (9) eine positive ganze Zahl ist und da auch m ganzzahlig und nach vorläufiger Verabredung positiv ist, so wird auch $l = n + m$ eine ganze Zahl größer oder gleich m. Hält man also l fest, so gibt es $l + 1$ Eigenfunktionen P_l^m; die erste derselben, für $m = 0$, ist die Kugelfunktion l-ten Grades im engeren Sinne und wird schlechtweg P_l geschrieben (zonale Kugelfunktion oder Legendresches Polynom). Die anderen l sind die ihr „zugeordneten" Funktionen desselben Grades l. Die letzte, für $m = l$ (sektorielle Kugelfunktion) wird nach (7) proportional zu

$$(1 - x^2)^{\frac{m}{2}} = (\sin \vartheta)^m.$$

Differentiiert man Gl. (8) nach x, so entsteht für v' eine Differentialgleichung, die sich von derjenigen für v nur dadurch unterscheidet, daß $m + 1$ an die Stelle von m getreten ist. Daraus schließt man, daß in der Reihe der Funktionen $P_l, P_l^1 \ldots P_l^m, P_l^{m+1}$ das zu jeder folgenden gehörende Polynom v aus dem vorhergehenden durch Differentiation gewonnen werden kann. Somit ergibt sich eine Darstellung der zugeordneten Kugelfunktionen durch die Legendreschen Polynome:

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d\,x^m} P_l(x). \tag{12}$$

Auch die Polynome P_l lassen sich allgemein durch eine Formel darstellen, die nur wiederholte Differentiationen enthält. Sie lautet

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l\,l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{d\,x^l}. \tag{13}$$

Zum Beweise müssen wir zeigen, daß dieser Ausdruck der Gl. (2) genügt, nachdem wir dort $m = 0$ und [vgl. (11)] $\lambda = l(l + 1)$ gesetzt haben, also der Gleichung

$$(1 - x^2)\,y'' - 2\,xy' + l\,(l + 1)\,y = 0. \tag{14}$$

Wir verfahren dabei am einfachsten so, daß wir von dem in (13) vorkommenden Polynom $2\,l$ten Grades ausgehen

$$u = (x^2 - 1)^l.$$

Durch einmalige Differentiation erhält man

$$(x^2 - 1)\,u' = 2\,lxu$$

und durch fortgesetzte $(l + 1)$-malige Differentiation nach der Formel für mehrfache Differentiation eines Produktes

$$(x^2 - 1)\,u^{(l+2)} + 2\,(l + 1)\,xu^{(l+1)} + l\,(l + 1)\,u^{(l)}$$
$$= 2\,lxu^{(l+1)} + 2\,l\,(l + 1)\,u^{(l)}.$$

Zieht man zusammen und schreibt $u^{(l)} = y$, so entsteht genau Gl. (14); unsere Darstellung (13), die sich von $u^{(l)}$ nur um einen konstanten Faktor unterscheidet, ist damit bewiesen. Dieser Faktor ist so gewählt, daß sich für $x = 1$ gerade ergibt

(15) $$P_l(1) = 1.$$

Schreibt man nämlich auf der rechten Seite von (13)

$$(x^2 - 1)^l = (x - 1)^l (x + 1)^l,$$

so braucht man die l-malige Differentiation nur an dem ersten Faktor auszuführen und kann den zweiten Faktor konstant lassen, weil alle übrigen bei der Differentiation entstehenden Glieder für $x = 1$ verschwinden würden. Man erhält auf diese Weise aus dem ersten bzw. zweiten Faktor $l!$ bzw. 2^l, was sich gegen den Nenner in (13) forthebt. Gl. (15) ist die seit Legendre übliche Normierung der Kugelfunktionen. Zugleich mit den P_l sind nach (12) auch die P_l^m in bestimmter Weise normiert. Jedoch werden wir später eine andere Normierung kennenlernen, die auf den für alle Eigenfunktionen gültigen Orthogonalitäts-Beziehungen beruht.

Es sei noch bemerkt, daß die Anzahl der Kugelflächen-Funktionen (Eigenfunktionen des zweidimensionalen Problems in ϑ und φ) nicht gleich $l + 1$ ist, sondern wegen des doppelten Vorzeichens von m im Ansatz $\Phi(\varphi) = e^{\pm i m \varphi}$ gleich $2l + 1$: die Gesamtheit derselben wird nämlich dargestellt in der Form:

(16) $$u_{lm} = P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{\pm i m \varphi}, \quad m \geqq 0.$$

Die letzte Einschränkung $m \geqq 0$ werden wir weiter unten in (16a), (16b) aufheben.

In den Fig. 1 und 2 stellen wir die Funktionen P_l für $l = 0, 1, 2, 3$ dar, nämlich, vgl. die Darstellung (13):

$$P_0 = 1, \quad P_1 = x, \quad P_2 = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}, \quad P_3 = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x,$$

sowie die zugeordneten Funktionen P_l^m für $l = 3$ und $m = 0, 1, 2, 3$, nämlich, vgl. die Darstellung (12)

$$P_3^0 = P_3 = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x, \quad P_3^1 = (1 - x^2)^{1/2}\,\frac{3}{2}(5x^2 - 1),$$
$$P_3^2 = (1 - x^2)\,15x, \quad P_3^3 = (1 - x^2)^{3/2}\,15.$$

Die bisherige Definition der P_l^m ist aber wegen des in (16) vorkommenden doppelten Vorzeichens von m noch unbequem. Wir vermeiden im folgenden manche damit zusammenhängende unnötige Komplikation, wenn wir (16) ersetzen durch

(16a) $$u_{lm} = P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}, \quad -l \leqq m \leqq +l,$$

wobei wir also auch zugeordnete Kugelfunktionen mit **negativem** oberen Index zulassen. Das hat keine Schwierigkeiten, sofern wir nur die Definitionsgleichungen (12) und (13) folgendermaßen zusammenfassen:

$$P_l^m = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{1}{2^l\, l!} \frac{d^{l+m} (x^2 - 1)^l}{d\, x^{l+m}}. \tag{16b}$$

In der Tat ist hier der Differentiationszeiger $l + m$ auch für negative $m \geqq -l$ stets $\geqq 0$; die bei negativem m durch den ersten Faktor von (16b) für

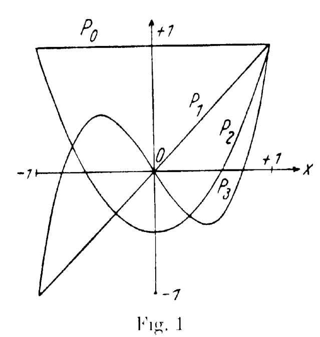


Fig. 1

Die (gewöhnlichen) Kugelfunktionen P_l für $l = 0, 1, 2, 3$, maßstabgerecht eingetragen.

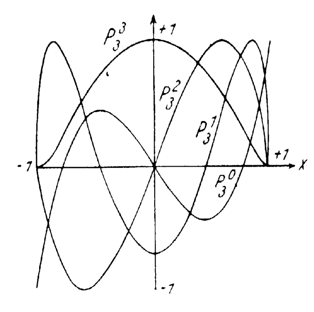


Fig. 2.

Die zugeordneten Kugelfunktionen P_l^m, für $l = 3$, $m = 0, 1, 2, 3$, durch geeignete Faktoren dividiert, so daß das Maximum jedes P_3^m gleich 1 wurde. Die Figur zeigt

$$P_3^0 : 1,\quad P_3^1 : \frac{\sqrt{15}}{8},\quad P_3^2 : \frac{\sqrt{3}}{10},\quad P_3^3 : \frac{1}{15}$$

$x = \pm 1$ angezeigte Unendlichkeits-Stelle ist nur scheinbar: Sie wird durch den zweiten Faktor aufgehoben, so daß unser P_l^m in (16b) ebenso wie $P_l^{|m|}$ überall im Endlichen endlich ist. Außerdem genügt (16b) der Differentialgleichung (2) bei negativem m ebenso wie bei positivem. Infolgedessen kann sich (16b) bei negativem m von $P^{|m|}$ nur um eine Konstante unterscheiden:

$$P_l^m = C_{lm}\, P_l^{|m|}. \tag{16c}$$

Diese Konstante ist bei positivem m ersichtlich gleich 1. Wir erfahren ihren Wert für negative m, wenn wir die Glieder mit der höchsten Potenz von x auf der linken und rechten Seite von (16c) miteinander vergleichen. Nach (16b) hat man links

$$(-1)^{m/2} \frac{(2l)!\; x^l}{(l-m)!\; 2^l\, l!};$$

andererseits hat man, ebenfalls nach (16b), aber mit $|m|$ statt m geschrieben, für die rechte Seite von (16c)

$$C_{lm}(-1)^{|m|/2}\frac{(2l)!}{(l-|m|)!}\frac{x^l}{2^l l!}.$$

Durch Vergleich beider Ausdrücke findet man

$$C_{lm} = (-1)^{\frac{m}{2}-\frac{|m|}{2}}\frac{(l-|m|)!}{(l-m)!},$$

wofür wir, da ja m negativ sein sollte, einfacher schreiben können:

$$\text{(16d)}\qquad C_{lm} = (-1)^m\frac{(l+m)!}{(l-m)!}.$$

Insbesondere wollen wir das Verhalten von P_l^m an der Stelle

$$x = 1, \quad z = 1 - x = \frac{\vartheta^2}{2} \to 0$$

ins Auge fassen, wir setzen dementsprechend

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial z}, \quad 1 + x = 2 - z \to 2.$$

Dann ergibt die Ausrechnung von (16b) bei negativem m

$$P_l^m = (2z)^{\frac{m}{2}}\frac{(-1)^m}{l!}\frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}}z^l$$

$$= (2z)^{\frac{m}{2}}\frac{(-1)^m}{|m|!}z^{-m} = \frac{(-1)^m}{|m|!}\left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{|m|}{2}},$$

wofür wir auch schreiben können

$$\text{(16e)}\qquad P_l^m = \frac{(-1)^{|m|}}{2^{|m|}|m|!}\vartheta^{|m|}\ldots m < 0.$$

Dagegen hat man bei positivem $m < l$ für $x \to 1$

$$\text{(16f)}\qquad P_l^m = \frac{1}{2^m m!}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\vartheta^m, \quad \ldots m > 0.$$

Schließlich können wir den Zusammenhang (16c, d) so schreiben, daß er, ebenso wie (16b), sowohl für negative wie für positive m gilt, nämlich

$$\text{(16g)}\qquad P_l^{-m} = (-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m.$$

Eine symmetrischere und daher vielfach bequemere Definition der P_l^m gibt Darwin[1]) in seinen wichtigen Arbeiten zum Zeeman-Effekt. Er fügt in (16b) den Faktor $(l-m)!$ rechter Hand hinzu, setzt also

$$P_l^m = (1-x^2)^{m/2} \frac{(l-m)!}{2^l\, l!} \frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{d\,x^{l+m}}, \tag{17}$$

gültig für $-l \leqq m \leqq +l$. Dann vereinigt sich in (16g) das Produkt $(l-m)!\,P_l^m$ zum Darwinschen P_l^m und $(l+m)!\,P_l^{-m}$ zum Darwinschen P_l^{-m}. (16g) vereinfacht sich also in Darwinscher Normierung zu

$$P_l^{-m} = (-1)^m P_l^m, \tag{17a}$$

gültig sowohl für positive wie für negative m. Eine ähnliche Vereinfachung tritt bei anderen Kugelfunktions-Relationen auf, vgl. z. B. Kap. V bei Gl. (9.16) u. ff. Aber es wird bei konsequenter Durchführung der Darwinschen Normierung schon der Ausdruck für die Legendreschen Polynome gegenüber dem eingebürgerten und durchweg üblichen abgeändert. Wir werden daher im allgemeinen an der Definition (16b) festhalten und dementsprechend statt (17a) die Relation (16g) benutzen.

B. Besselsche Funktionen

Wir gehen zu Gl. (1) zurück und betrachten nunmehr den radialen Bestandteil R der dort eingeführten Lösung. Die Differentialgleichung desselben lautet nach (1a):

$$\frac{d^2 R}{d\,r^2} + \frac{2}{r}\frac{d\,R}{d\,r} + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R = 0 \tag{18}$$

oder, wenn wir für λ den Eigenwert (11) eintragen und $k\,r = \varrho$ setzen (Striche bedeuten weiterhin Ableitungen nach ϱ):

$$R'' + \frac{2}{\varrho} R' + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right) R = 0, \quad \varrho = k\,r. \tag{18a}$$

Nach der Bedeutung von r sind die Grenzpunkte des Bereiches in ϱ die Werte $\varrho = 0$ und $\varrho = \infty$. Das Kriterium (5) lehrt unmittelbar, daß $\varrho = 0$ eine Stelle der Bestimmtheit ist. Setzt man $R = \varrho^\alpha (a_0 + a_1\varrho + a_2\varrho^2 + \cdots)$ und berechnet den Faktor von $\varrho^{\alpha-2}$ auf der linken Seite von (18a), so liefert dieser, gleich Null gesetzt, die charakteristische Gleichung:

$$\alpha(\alpha-1) + 2\alpha - l(l+1) = 0,$$

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **115**, 1 (1927), Gl. (3. 2). Eine andere, ebenfalls von der gewöhnlichen abweichende Normierung benutzt aus praktischen Gründen der geomagnetischen Rechnung Adolf Schmidt in seinen „Tafeln der normierten Kugelfunktionen", Gotha 1935

also

(18b) $$\alpha = l \quad \text{oder} \quad \alpha = -l - 1.$$

Für unsere Zwecke kommt nur die positive Wurzel $\alpha = l$ in Betracht. Die Entwicklung von R für die Nähe des Nullpunktes lautet also:

(19) $$R = \varrho^l (a_0 + a_1 \varrho + \cdots).$$

Der Punkt $\varrho = \infty$ dagegen ist wesentlich singulär. Wir untersuchen das asymptotische Verhalten in diesem Punkte nach einer Methode, die zwar mathematisch etwas kühn ist, die uns aber auch in späteren Fällen zum Ziele führen wird. Für große Werte von ϱ geht (18) über in:

$$R'' + R = 0,$$

und wird integriert durch die beiden Partikular-Lösungen

(20) $$R = A e^{+i\varrho} \quad \text{bzw.} \quad R = B e^{-i\varrho}.$$

Wir können sogleich eine zweite Näherung finden, indem wir z. B. den Koeffizienten A als „langsam veränderliche Größe" voraussetzen. Damit ist (wie S. 4) gemeint, daß wir zwar A' als von Null verschieden ansehen, aber A'' und A'/ϱ sowie A/ϱ^2 vernachlässigen wollen. Durch Einsetzen in (18a) ergibt sich daraufhin, bei Unterdrückung des gemeinsamen Faktors $e^{i\varrho}$:

(21) $$2 i A' + \frac{2 i}{\varrho} A = 0, \quad A = \frac{\text{Const}}{\varrho}.$$

Dasselbe gilt für B. Beide Partikular-Lösungen sind also für sehr großes und reelles ϱ nicht nur endlich, sondern verschwinden sogar. Daraus folgt, daß die Lösung (19), die für $\varrho = \infty$ in eine Kombination der Partikular-Lösungen (20) übergehen muß, die zu fordernde Stetigkeitsbedingung nicht nur für $\varrho = 0$, sondern auch für $\varrho = \infty$ erfüllt; das Unendliche bringt keine neue Bedingung für die Eigenfunktion R mit sich. Der in der Differentialgleichung (18) noch vorkommende Parameter k bleibt also unbestimmt bei unbegrenztem Gebiet; wäre dagegen das Gebiet durch eine Kugel $r = a$ begrenzt, für welche eine Grenzbedingung, z. B. $R = 0$ vorgeschrieben ist, so würde sich eine transzendente Gleichung für k und ein „diskontinuierliches Spektrum" der k-Werte ergeben. Beim unbegrenzten Gebiet können wir von einem „kontinuierlichen Spektrum" sprechen.

Wir zeigen sodann, daß unsere Eigenfunktion (19) im wesentlichen eine Besselsche Funktion ist, daß nämlich gilt:

(22) $$R = \frac{C}{\sqrt{\varrho}} J_{l+1/2}(\varrho).$$

In der Tat, setzt man dies in (18a) ein, so erhält man nach leichter Umrechnung für J die Differentialgleichung:

$$J'' + \frac{1}{\varrho} J' + \left(1 - \frac{n^2}{\varrho^2}\right) J = 0, \tag{23}$$

wobei in unserem Falle gilt

$$n = l + \frac{1}{2}. \tag{23a}$$

(23) ist die bekannte Differentialgleichung der Besselschen Funktion vom Index n. Sie hat die für beliebige ϱ konvergente Lösung

$$J_n(\varrho) = \frac{(\varrho/2)^n}{\Gamma(n+1)} \left(1 - \frac{1}{1!} \frac{(\varrho/2)^2}{n+1} + \frac{1}{2!} \frac{(\varrho/2)^4}{(n+1)(n+2)} - \frac{1}{3!} \frac{(\varrho/2)^6}{(n+1)(n+2)(n+3)} + \cdots\right). \tag{24}$$

Außer der Besselschen Funktion J_n werden wir später die beiden Hankelschen Funktionen H_n^1 und H_n^2 nötig haben. Sie sind ebenfalls Lösungen der Differentialgleichung (23) und dadurch ausgezeichnet, daß sie für $\varrho \to \infty$ das einfache asymptotische Verhalten besitzen, das in der Gl. (20) aufgezeigt war. Es gilt nämlich [man beachte die Abspaltung des Faktors $\varrho^{-1/2}$ in (22) beim Übergange von R zu J bzw. zu H^1, H^2] für $\varrho \to \infty$

$$\left\{\begin{aligned} H_n^1(\varrho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\varrho}}\, e^{i\left(\varrho - (n+1/2)\frac{\pi}{2}\right)}, \\ H_n^2(\varrho) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\varrho}}\, e^{-i\left(\varrho - (n+1/2)\frac{\pi}{2}\right)}. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

Die Wahl der multiplikativen Konstanten [entsprechend A und B in (20)] ist so getroffen, daß die zwischen H^1, H^2 und J notwendig bestehende lineare Beziehung die einfache Gestalt annimmt:

$$J_n = \frac{1}{2} (H_n^1 + H_n^2). \tag{26}$$

Während J im Nullpunkte endlich ist, werden H^1 und H^2 daselbst unendlich.

§ 4

Durchgang der Elektronenwellen durch eine Potentialschwelle. Stetigkeitsbedingungen, Tunnel-Effekt

Wir gehen zu den ebenen Wellen in § 2 zurück und fragen nach ihrem Verhalten beim Übergang über eine Potential-Schwelle. Es sei z. B.

Gebiet I $x < 0$: $V = 0$,

„ II $x > 0$: $V = \text{Const} \neq 0$.

Die Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle sei die positive x-Achse, so daß unser Problem eindimensional wird. Die Welle sei monochromatisch, ihre Zeitabhängigkeit werde wie in (2. 27) gegeben durch

$$e^{-i\omega t} = e^{-\frac{iW}{\hbar}t}.$$

Im Gebiet I gilt nach (1. 11) die Schrödinger-Gleichung

$$\text{(I)} \qquad \Delta\psi + k^2\psi = 0, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}W, \quad \Delta\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2}.$$

Ihre Lösung setzen wir an in der Form

$$\text{(Ia)} \qquad \psi = e^{ikx} + B\cdot e^{-ikx}.$$

Wir überlagern also der einfallenden Welle, deren Amplitude wir zu 1 normiert haben, eine bei $x = 0$ reflektierte Welle, deren Amplitude B wir berechnen wollen.

Im Gebiete II lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\text{(II)} \qquad \Delta\psi + k'^2\psi = 0, \quad k'^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(W - V).$$

Da im positiv Unendlichen nur eine auslaufende, keine einfallende Welle vorhanden sein soll, kommt als Lösung nur der eingliedrige Ausdruck in Betracht

$$\text{(IIa)} \qquad \psi = C e^{ik'x}.$$

k' ist reell oder imaginär, je nach dem

$$\text{(III)} \qquad V < W \quad \text{oder} \quad V > W.$$

Beidemal soll, damit (IIa) sinnvoll ist, die Quadratwurzel in k' mit positivem Vorzeichen genommen werden (positiv reell für $V < W$, positiv rein imaginär für $V > W$). Ersichtlich bedeutet $V > W$ klassisch korpuskular, daß die kinetische Energie W des Elektrons nicht ausreicht, die Potentialschwelle V zu überwinden.

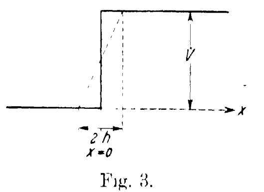


Fig. 3.

Wir fragen nach den Stetigkeits-Bedingungen, welche ψ_I und ψ_{II} verknüpfen. Zu dem Zwecke denken wir uns statt der unendlich steilen, eine abgeschrägte Schwelle, wie sie z. B. durch die punktierte Linie in Fig. 3 dargestellt wird, und fordern, ähnlich wie man es in der Elektrodynamik bei der Ableitung der Grenzbedingungen tut, daß die Wellengleichung auch im Übergangs-

gebiet (stetig veränderliches k') gültig bleibt. Für ein Gebiet $-h < x < +h$ gilt dann nach (II)

$$\int_{-h}^{+h} \Delta\psi\, dx = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{+h} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{-h} = -2\,\overline{k'^2\psi}\, h,$$

wo die Überstreichung einen Mittelwert im Intervall $2h$ bedeutet. Mithin hat man im Limes $h \to 0$:

$$\text{(IV)} \qquad \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{\mathrm{II}}$$

und a fortiori

$$\text{(IVa)} \qquad \psi_{\mathrm{I}} = \psi_{\mathrm{II}}.$$

Diese Bedingungen gelten offenbar nicht nur im Eindimensionalen, sondern auch bei einer beliebig gestalteten Grenzfläche im Dreidimensionalen, nämlich in der Form

$$\text{(IVb)} \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_{\mathrm{II}}, \quad \psi_{\mathrm{I}} = \psi_{\mathrm{II}}.$$

Indem wir (IVa) und (IV) auf (Ia) und (IIa) anwenden, erhalten wir für die Sprungstelle $x = 0$:

$$\text{(V)} \qquad 1 + B = C, \quad 1 - B = \frac{k'}{k} C,$$

also

$$\text{(Va)} \qquad B = \frac{k - k'}{k + k'}, \quad C = \frac{2k}{k + k'}.$$

Wir gehen von B, C zum Reflexions-Koeffizienten R über, den wir unter Zusammenfassung der beiden in (III) genannten Fälle definieren durch

$$\text{(VI)} \qquad R = |B|^2 = \left|\frac{k - k'}{k + k'}\right|^2,$$

und haben im Falle $V < W$ (k' reell) bzw. im Falle $V > W$ (k' rein imaginär):

$$0 < R < 1 \quad \text{bzw.} \quad R = 1.$$

Das Ergebnis im ersten Falle ist bemerkenswert: Korpuskular würde ein Elektron, das die Stufe V überschreiten kann, niemals reflektiert werden, sondern mit verminderter Geschwindigkeit seine Bewegung fortsetzen. Das Ergebnis im zweiten Falle dagegen ist korpuskular verständlich: $R = 1$ bedeutet „Totalreflexion" der Elektronen, die wegen ungenügender kinetischer Energie W die Schwelle nicht überwinden können.

Andererseits ist es im zweiten Falle korpuskular unverständlich, daß im Medium II bei Totalreflexion ein Zustand ψ bestehen soll, welcher mit dem endlichen Oberflächenwert C einsetzt und nach der Tiefe, vgl. (IIa) exponentiell abklingt. Wohl aber ist uns dieses Verhalten wellentheoretisch geläufig. Auch in der gewöhnlichen Optik gibt es bei der Totalreflexion im „dünneren" Medium eine mit der Tiefe exponentiell abklingende Wellenbewegung. Der scheinbare Widerspruch gegen den Energiesatz bzw. den Erhaltungssatz der Teilchenzahl ist hier wie dort dadurch aufzulösen, daß man statt der unendlich ausgedehnten ebenen Welle eine seitlich begrenzte betrachtet und den Beugungs-Vorgang an der Grenze der einfallenden Welle berücksichtigt, durch den im optischen Falle Energie in das zweite Medium hineingelangt, um sich dann parallel der Grenzfläche fortzupflanzen.

Wollen wir, wie in der Optik, neben R auch einen Durchlaß-Koeffizienten D definieren, so ist dieser im Falle $V < W$ gegeben durch

$$\text{(VII)} \qquad D = \frac{k'}{k} C^2 = \frac{4kk'}{(k+k')^2}.$$

Im Falle $V > W$ dagegen ist offenbar

$$\text{(VIIa)} \qquad D = 0,$$

weil keine Teilchen ins positiv Unendliche austreten können (ψ ist hier zu Null abgeklungen). In beiden Fällen gibt offenbar die leicht verständliche Beziehung

$$\text{(VIII)} \qquad R + D = 1,$$

entsprechend dem Umstande, daß wir ja die einfallende Teilchenzahl auf 1 normiert hatten.

Den Faktor k'/k in Gl. (VII) wollen wir uns, indem wir etwas vorausgreifen, folgendermaßen verständlich machen: C^2 bedeutet die Teilchendichte im Gebiet II; es kommt aber nicht auf die Teilchendichte, sondern auf den Teilchenstrom an, im Verhältnis zum Teilchenstrom im Gebiet I, den wir gleich 1 gesetzt haben. Deshalb müssen wir C^2 multiplizieren mit dem Verhältnis der Geschwindigkeiten v'/v in II und I, welches nach der de Broglieschen Formel gleich dem Verhältnis k'/k ist. Näheres hierüber können wir erst in § 7 bei Gl. (7b) bringen.

Betrachten wir vorübergehend eine Welle, die schief gegen die Grenze (I, II) einfällt, so wird diese im Falle $0 < V < W$ von der Normalen fortgebrochen. Dies rührt daher, daß die Phasen-Geschwindigkeit in II nach (2.11) größer ist als die Phasen-Geschwindigkeit in I

$$a_{II} = \frac{\omega}{k'} > \frac{\omega}{k} = a_I,$$

und folgt auch aus den für diesen Fall gültigen allgemeinen Grenzbedingungen (IV b). Handelt es sich nicht um eine Potential-Schwelle, sondern um eine Potential-Senke, $V < 0$, so wird die Welle zur Normalen hingebrochen, weil dann $k'^2 = \frac{2m}{h}(W + |V|) > k^2$ ist.

Aus den Grenzbedingungen (IV b) folgt unmittelbar das Brechungsgesetz für den Übergang I → II in der wohlbekannten Form

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n \quad \begin{cases} \alpha = \text{Einfallswinkel}, \\ \beta = \text{Brechungswinkel} \end{cases}$$

mit folgender Bedeutung des Brechungsindex n:

$$n = \frac{a_{\mathrm{I}}}{a_{\mathrm{II}}} = \frac{k'}{k} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{\frac{W - V}{W}}. \tag{IX}$$

Man hat hiernach

$$\begin{cases} n < 1 & \text{für} \quad V > 0, \text{ Potential-Schwelle} \\ n > 1 & \text{für} \quad V < 0, \text{ Potential-Senke.} \end{cases} \tag{IXa}$$

Wir gehen zur senkrechten Inzidenz zurück, betrachten aber jetzt statt der Schwelle einen Wall, Fig. 4. Wir haben dann drei Gebiete zu unterscheiden

$$\begin{aligned} &\text{I. } x < 0, \quad \psi = e^{ikx} + B e^{-ikx}, \text{ nach Gl. (I)}, \\ &\text{II. } 0 < x < b, \quad \psi = B' e^{ik'x} + C'' e^{-ik'x}, \text{ nach Gl. (II)}, \\ &\text{III. } b < x, \quad \psi = C' e^{ikx}, \text{ nach Gl. (I)}, \end{aligned}$$

letzteres unter Hinzunahme der Bedingung, daß keine Welle aus der positiven x-Richtung einfallen soll.

Wir interessieren uns nur für den Fall $V > W$, wo also, klassisch-korpuskular betrachtet, der Wall für das auftreffende Elektron undurchdringlich sein würde, während sich wellenmechanisch ein im allgemeinen endlicher Durchlaß-Koeffizient ergibt. Man findet nämlich aus den 2×2 Grenzbedingungen (IV) und (IV a) für die beiden Stellen $x = 0$ und $x = b$, wie man unschwer durch Elimination von B, B', C'' nachrechnet:

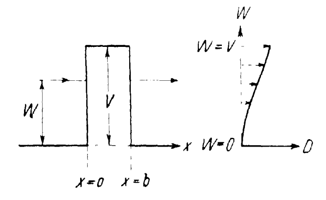


Fig. 4

$$C' = \frac{4kk'e^{-ikb}}{(k+k')^2 e^{-ik'b} - (k-k')^2 e^{+ik'b}}, \tag{1}$$

also eine von Null verschiedene, von x unabhängige Amplitude der Wellenbewegung in III; diese Wellenbewegung ist keineswegs abklingend, sondern vom Charakter einer gewöhnlichen fortschreitenden Welle e^{ikx}. (Auch

dies in Übereinstimmung mit bekannten Erscheinungen der Optik: I und III seien Glas, II Luft; eine bei $x = 0$ total reflektierte, also hinreichend schief einfallende Welle setzt sich, trotz der Luftschicht, mit einer gewissen geschwächten Amplitude bei $x = b$ fort, wenn b hinreichend klein, d. h. mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar ist.)

Wir bemerken zu (1), daß k' wegen $V > W$ rein imaginär und daher $\exp(\pm i k' b)$ im Nenner von (1) reell ist. Für den Durchlaß-Koeffizienten D, der hier offenbar durch $D = |C'|^2$ zu definieren ist (wegen Gleichheit der Geschwindigkeiten in III und I), finden wir leicht aus (1)

$$D = \frac{4 k^2 |k'|^2}{(k^2 + |k'|^2)^2 \, \mathrm{Sin}^2 (|k'| b) + 4 k^2 |k'|^2} . \tag{2}$$

Wir haben also in der Tat eine im allgemeinen endliche Durchlässigkeit des Walles, eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron den Wall passieren kann. Und zwar überspringt es ihn nicht, sondern es durchdringt ihn, vgl. Fig. 4, wo wir durch den horizontalen Pfeil angedeutet haben, daß das Elektron seine Energie W, die es in I hatte, in II beibehält und nach III mitbringt. Auf der rechten Seite dieser Figur haben wir überdies D in horizontaler Richtung zur vertikalen Abszisse W aufgetragen: D ist am oberen Rande, wo $W = V$ und $k' = 0$ ist, am größten und verschwindet am unteren Rande, wo $W = 0$ und $k = 0$ ist. Am oberen Rande wird es dem Elektron leicht, den Wall zu durchdringen, in den unteren Partien immer schwerer.

Die Verhältnisse werden gut durch das hier übliche Wort „Tunnel-Effekt" gekennzeichnet: Die Bahn des Elektrons führt nicht über das Potential-Gebirge, sondern auf einer Niveaulinie quer hindurch. Dieser Tunnel-Effekt ist fundamental für mannigfache chemische Reaktionen, die im klassischen Sinne durch ein Sperr-Potential abgeriegelt waren, aber wellenmechanisch durch unseren Effekt ermöglicht werden; er ist auch wichtig für die Elektronentheorie der Metalle (Übergangs-Widerstand, Richardson-Effekt bei kalten Metallen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes). Vor allem aber hat das große Problem des radioaktiven Zerfalles und der Atom-Zertrümmerung auf diesem Wege seine erstmalige Aufklärung gefunden (Gamowsche Potentialmulde).

Um Späteres (Kap. IV, § 11) vorzubereiten, gehen wir noch einmal zu der Stufe in Fig. 3 zurück, legen aber jetzt eine analytisch ausgeglichene Stufenform zugrunde, die in allgemeinerer Weise von Eckart[1]) eingeführt

[1]) C. Eckart, Phys. Rev. 35, 1303 (1930).

und von Sauter[1]) auf das entsprechende relativistische Problem erweitert worden ist, nämlich

$$(3) \qquad V = \frac{U}{1 + e^{-a x}} \ldots V = \begin{cases} 0 \ldots x = -\infty \\ U \ldots x = +\infty \\ \frac{U}{2} \ldots x = 0 \end{cases}$$

U ist die Höhe der Stufe, a mißt die Steilheit des Anstiegs. Wir haben jetzt den Vorteil eines einheitlichen Gebietes und einer einheitlichen Wellengleichung:

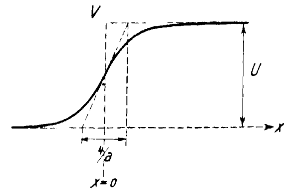


Fig. 5.

$$(4) \qquad \frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{2 m}{\hbar^2} \left(W - \frac{U}{1+e^{-a x}}\right) \psi = 0.$$

Um diese auf einen bekannten Typus zu bringen, führen wir als unabhängige Variable ein

$$(5) \qquad y = -e^{a x}$$

und als abhängige Variable

$$(6) \qquad \psi = y^{\mu} F, \ \mu = \text{verfügbarer Parameter}.$$

Man findet dann durch leichte Umrechnung als Differentialgleichung für F:

$$(7) \qquad y^2 (1 - y) \frac{d^2 F}{d y^2} + (2 \mu + 1) y (1 - y) \frac{d F}{d y} + \left[\mu^2 (1 - y) + \frac{2 m}{a^2 \hbar^2} (W (1 - y) - U)\right] F = 0.$$

Sie wird durch y teilbar, wenn man wählt

$$(8) \qquad \mu^2 = - \frac{2 m}{a^2 \hbar^2} (W - U);$$

setzt man überdies

$$(8\text{a}) \qquad \nu^2 = - \frac{2 m}{a^2 \hbar^2} W,$$

so reduziert sich (7) auf

$$(9) \qquad y (1 - y) \frac{d^2 F}{d y^2} + (2 \mu + 1) (1 - y) \frac{d F}{d y} - (\mu^2 - \nu^2) F = 0,$$

wofür wir schreiben wollen:

$$(10) \qquad y (1 - y) \frac{d^2 F}{d y^2} + (\gamma - (\alpha + \beta + 1) y) \frac{d F}{d y} - \alpha \beta F = 0$$

[1]) F. Sauter, Zeitschr. f. Phys. **73**, 547 (1931).

mit den Abkurzungen

(11) $$\alpha = \mu + \nu,\ \beta = \mu - \nu,\ \gamma = 2\mu + 1.$$

(10) ist die Differentialgleichung der hypergeometrischen Funktion, die seit den Zeiten von Gauß viel studiert ist. Wir können darauf erst im nächsten Kapitel, Gl. (2.18), eingehen. Hier begnugen wir uns mit der Feststellung, daß der Durchgang einer Elektronenwelle durch eine Stufe der bequem gewählten Form (3) im ganzen Gebiet der Variablen $-\infty < x < +\infty$, d. i. nach (5): $-\infty < y < 0$ durch die hypergeometrische Funktion F dargestellt werden kann.

Die in F eingehenden Parameter α, β, γ hängen von den Konstanten μ, ν ab, die nach (8) und (8a) im Vorzeichen unbestimmt sind.

Man sieht aber sofort, daß man μ als negativ imaginär zu wahlen hat. Wir betrachten zu dem Zweck den Grenzfall $x \to \infty$, d. h. nach (5) $y \to 0$. Da F in der allgemein ublichen Gaußschen Normierung fur $y = 0$ gleich 1 wird, erhalt man aus (5) und (6):

(12) $$\psi = (-1)^{\mu} e^{-\mu a x}.$$

Es soll aber ψ fur $x \to \infty$ eine auslaufende Welle sein. Wir mussen daher in (8) die Wurzel so ausziehen:

(13) $$\mu = -\frac{i}{a}\sqrt{\frac{2m}{h^2}(W - U)} = -\frac{i}{a}k' \text{ (vgl. II).}$$

Dann ist in der Tat (12) identisch mit

(14) $$\psi = (-1)^{\mu} e^{+ik'x}.$$

Ferner ist F nach der Differentialgleichung (10) in den beiden Parametern α und β symmetrisch. Da diese nach (11) die Bedeutung $\mu \pm \nu$ haben, ist das Vorzeichen von ν belanglos. Wir konnen also z. B. festsetzen

(15) $$\nu = +\frac{i}{a}\sqrt{\frac{2m}{h^2}W} = +\frac{i}{a}k \text{ (vgl. I).}$$

Unsere Losung ψ ist also eindeutig festgelegt, bis auf eine willkurliche multiplikative Konstante.

Wir interessieren uns aber auch fur das Verhalten bei großem negativem x (einfallende und reflektierte Welle) und haben deshalb den Grenzwert von F fur $y \to -\infty$ zu betrachten. Diesen entnehmen wir aus Zusatz 16. Nach Gl. (19) daselbst wird bei unserer Bedeutung von y, α, β, γ

$$F = C_1 e^{a(\mu+\nu)x} + C_2 e^{a(\mu-\nu)x}$$

und daher nach (6) und (15)

(16) $$\psi = (-1)^{\mu}(C_1 e^{a\nu x} + C_2 e^{-a\nu x}) = (-1)^{\mu}(C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}).$$

Hier tritt also die Aufspaltung in einfallende und reflektierte Welle selbst tätig zutage. Als Reflexions- und Durchlaß-Koeffizient ergibt sich aus (16) und (14) [vgl. wegen der Definition von D Gl. (VII)]

$$R = \left|\frac{C_2}{C_1}\right|^2, \quad D = \frac{k'}{k}\left|\frac{1}{C_1}\right|^2 \quad \text{bzw. } D = 0, \tag{17}$$

letzteres bei imaginärem k', wie in (VIIa).

Die letzten Rechnungen werden in Kap. IV, § 11, relativistisch weiter geführt werden. Gegenwärtig mußten wir uns darauf beschränken, den allgemeinen Vorgang des Eindringens einer Elektronenwelle in einen Potentialwall darzulegen und die charakteristischen Unterschiede zwischen korpuskularer und wellenmechanischer Behandlung aufzuzeigen.

§ 5

Oscillator und Rotator, ihre Eigenwerte nach der Wellenmechanik

Die einfachsten Beispiele für die Anwendung der Quantisierungsregeln sind Oscillator und Rotator, vgl. Bd I, Kap. 2, § 3. Wir behandeln sie nunmehr wellenmechanisch, indem wir die frühere Quantenbedingung ersetzen durch die Stetigkeits-Forderung der betreffenden Eigenfunktionen.

A. Der lineare harmonische Oscillator

Er besitze bei der Ausschwingung x die potentielle Energie

$$V = \frac{k}{2}x^2 = \frac{m}{2}\omega_0^2 x^2. \tag{1}$$

$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{k/m}$ ist die Kreisfrequenz seiner Eigenschwingung (im klassisch-mechanischen Sinne). Nach Gl. (1.11) wird die Wellengleichung des Oscillators

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2)\psi = 0; \tag{2}$$

λ und α sind Abkürzungen für die folgenden Größen:

$$\lambda = \frac{2m}{\hbar^2}W, \quad \alpha = \frac{m\omega_0}{\hbar}. \tag{2a}$$

Der Bereich der Koordinate x erstreckt sich von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$; diese Grenzpunkte des Bereichs sind wesentlich singulär. Wir erkennen dies, wenn wir das asymptotische Verhalten von ψ für große x aufsuchen. Dann ist λ gegen $\alpha^2 x^2$ zu streichen und (2) geht über in

$$\psi'' = \alpha^2 x^2 \psi. \tag{3}$$

Diese Gleichung wird [vgl. das entsprechende Verfahren bei Gl. (3. 20)] asymptotisch integriert durch:

$$\psi = e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2}. \tag{4}$$

Aus (4) folgt nämlich unter Vernachlässigung eines Gliedes, welches in x von niedrigerer Ordnung ist,

$$\psi'' = \alpha^2 x^2 \psi,$$

wie es in (3) verlangt wird. Von den beiden Vorzeichen in (4) können wir nur das untere brauchen, da ψ für $x = \pm\infty$ endlich bleiben soll. Wir setzen daher, ähnlich wie in (3. 7):

$$\psi = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} v \tag{5}$$

und bestimmen v (ohne Vernachlässigung) aus der Differentialgleichung (2). Aus (5) berechnet man mit der Abkürzung $F = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$:

$$\psi' = F(v' - \alpha x v),$$
$$\psi'' = F(v'' - 2\alpha x v' - \alpha v + \alpha^2 x^2 v);$$

also wird nach (2) — das Glied mit x^2 hebt sich fort —

$$v'' - 2\alpha x v' + (\lambda - \alpha) v = 0. \tag{6}$$

Wir dividieren durch α und benutzen als unabhängige Veränderliche die dimensionslose Größe:

$$\xi = \sqrt{\alpha}\, x; \tag{7}$$

Differentiationen nach ξ mögen durch Punkte angedeutet werden. Aus (6) wird dann

$$\ddot{v} - 2\xi \dot{v} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) v = 0. \tag{8}$$

Diese Gleichung integrieren wir durch die Potenzreihe

$$v = \sum a_\nu \xi^\nu \tag{8a}$$

und erhalten aus (8) durch Nullsetzen des Gliedes mit ξ^ν die zweigliedrige Rekursionsformel:

$$(\nu + 2)(\nu + 1) a_{\nu+2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu\right) a_\nu = 0. \tag{8b}$$

Wir wollen die Potenzreihe mit dem Gliede $\nu = n$ zum Abbrechen bringen. Dazu haben wir nur nötig, den Faktor von a_n in der Rekursionsformel gleich Null zu setzen, worauf alle folgenden Koeffizienten a_{n+2}, $a_{n+4}\ldots$ verschwinden. Also

$$\frac{\lambda}{\alpha} = 2n + 1 \tag{9}$$

oder wegen (2a)

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\,\omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\,\nu_0. \tag{10}$$

Dagegen findet man bekanntlich nach der älteren Behandlung mittels der Quanten-Bedingung $\int p\,dq = nh$ für das n-te Energie-Niveau $W_n = nh\nu_0$. Der charakteristische Unterschied besteht also in dem Auftreten halber statt ganzer Zahlen.

Auf die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Theorie der Bandenspektren werden wir im nächsten Kapitel zurückkommen.

Die Polynome (8a), zu denen wir so gelangen, heißen Hermitesche Polynome. Wir schreiben für das $n$te derselben $v = H_n$. Ihre Definition ergibt sich, abgesehen von einem Normierungsfaktor, aus der Rekursionsformel (8b) oder der damit äquivalenten Differentialgleichung (8). Unter Benutzung der in (9) enthaltenen Bestimmung von λ/α lautet die Differentialgleichung (8):

$$H - 2\,\xi H + 2\,n H = 0; \tag{11}$$

die Rekursionsformel schreibt sich mit Rücksicht auf (9):

$$(\nu + 2)(\nu + 1)\,a_{\nu+2} = -2\,(n - \nu)\,a_\nu.$$

Durch Iterierung der letzteren findet man leicht:

a) n gerade, ν gerade $< n$

$$a_\nu = (-2)^{\nu/2}\,\frac{n\,(n-2)\ldots(n-\nu+2)}{\nu!}\,a_0.$$

b) n ungerade, ν ungerade $< n$

$$a_\nu = (-2)^{\frac{\nu-1}{2}}\,\frac{(n-1)(n-3)\ldots(n-\nu+2)}{\nu!}\,a_1.$$

Macht man insbesondere $\nu = n$, so kommt:

a) n gerade

$$a_n = (-1)^{n/2}\,2^n\,\frac{\left(\frac{n}{2}\right)!}{n!}\,a_0,$$

b) n ungerade

$$a_n = (-1)^{\frac{n-1}{2}}\,2^{n-1}\,\frac{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}{n!}\,a_1.$$

Man normiert nach allgemeiner Übereinkunft diese Polynome so, daß

$$a_n = 2^n \tag{12}$$

wird. Aus den vorangehenden Gleichungen folgt dann

$$\text{a)}\ a_0 = (-1)^{n/2}\frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!}\qquad \text{b)}\ a_1 = 2(-1)^{\frac{n-1}{2}}\frac{n!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}.$$

Die Darstellung der H_n lautet daraufhin allgemein (n gerade oder ungerade):

$$(13)\qquad H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} + \cdots.$$

Hieraus berechnet man für die ersten fünf Hermiteschen Polynome:

$$(13\text{a})\qquad H_0 = 1,\ H_1 = 2\xi,\ H_2 = 4\xi^2 - 2,\ H_3 = 8\xi^3 - 12\xi,\ H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12.$$

Für viele Zwecke ist eine Darstellung der H_n durch fortgesetzte Differentiationen nützlicher, die derjenigen der Kugelfunktionen in (3. 13) analog ist. Sie lautet

$$(14)\qquad H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}.$$

Wir haben zunächst zu zeigen, daß das so definierte H_n der Differentialgleichung (11) genügt. Dabei verfahren wir ähnlich wie bei den Kugelfunktionen l. c. Wir setzen

$$(15)\qquad u = e^{-\xi^2}$$

und bilden

$$\frac{du}{d\xi} = u' = -2\xi u.$$

Durch fortgesetzte Differentiation folgt daraus nach der Formel für mehrfache Differentiation eines Produktes

$$(16)\qquad u^{(n+2)} = -2\xi u^{(n+1)} - 2(n+1)u^{(n)}.$$

Nach (14) ist aber

$$(-1)^n u^{(n)} = e^{-\xi^2}H_n,$$

also wird

$$(-1)^n u^{(n+1)} = e^{-\xi^2}(\dot H_n - 2\xi H_n),$$

$$(-1)^n u^{(n+2)} = e^{-\xi^2}(\ddot H_n - 4\xi\dot H_n + (4\xi^2 - 2)H_n).$$

Tragen wir diese Ausdrücke in (16) ein, so entsteht in der Tat Gl. (11). Daß (14) auch der Normierungs-Bedingung (12) entspricht, folgt unmittelbar daraus, daß der höchste Koeffizient a_n des aus (14) entstehenden Polynoms durch fortgesetzte und ausschließliche Differentiation von $e^{-\xi^2}$ erhalten wird.

Schließlich gehen wir von den H_n zu den zugehörigen Eigenfunktionen ψ_n zurück, mittels der Gln. (5) und (7). Man erhält:

$$\psi_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) = (-1)^n e^{+\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \tag{17}$$

Ebenso wie die H_n sind die ψ_n gerade oder ungerade in ξ, je nachdem n gerade oder ungerade ist. ψ_0 ist identisch mit der Fehlerkurve, da $H_0 = 1$ ist. Eine graphische Wiedergabe[1]) der ersten fünf Eigenfunktionen zeigt Fig. 6. Daß die ψ_n wirklich der Stetigkeitsforderung im Gebiete

$$-\infty \leqq \xi \leqq +\infty$$

genügen, wird durch ihre Darstellung (17) gesichert.

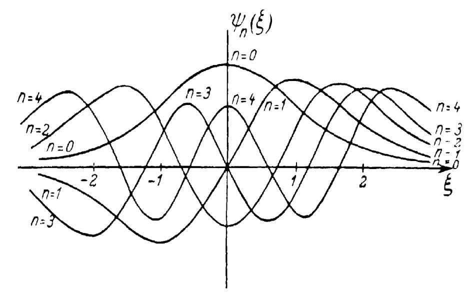


Fig. 6. Die ersten fünf Eigenfunktionen des Oszillators

$$\psi_n = \frac{1}{2^{n/2}\sqrt{n!}} H_n(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Wegen der hier gewählten Normierung der ψ vgl. § 9 dieses Kapitels

B. Der Rotator im Raum

Wir denken, wie in Bd. I, S. 88, an einen Massenpunkt m, der um ein festes Zentrum in gegebenem Abstande a umläuft, wollen aber nicht, wie dort, den ebenen Umlauf auf einem Kreise, sondern sogleich den Umlauf auf einer Kugel, also den Fall von zwei Freiheitsgraden betrachten. Auf den Rotator in der Ebene kommen wir unter C zurück. In beiden Fällen handelt es sich um ein wellenmechanisches Problem mit einer Bedingungsgleichung (hier $r = a$). Wie solche Probleme prinzipiell zu behandeln sind, wird in Zusatz 10 untersucht werden. Der folgende Weg ist naheliegend, aber, wie in Zusatz 10 gezeigt wird, keineswegs selbstverständlich.

[1]) Nach E. Schrödinger, Naturwiss. **14**, 664 (1926).

Wir benutzen Polarkoordinaten r, ϑ, φ und unterdrucken die durch die Bedingungsgleichung festgelegte Koordinate r, indem wir setzen

$$\frac{\partial}{\partial r} = 0, \quad r = a.$$

Die potentielle Energie ist bei unveranderlichem r konstant und kann gleich Null gesetzt werden. Der Ausdruck $\Delta\psi$, welcher in der Wellengleichung die kinetische Energie vertritt, ist in unseren Koordinaten r, ϑ, φ nach Gl. (2. 1), wenn man $\partial/\partial r = 0$ und $r = a$ macht:

$$\Delta\psi = \frac{1}{a^2 \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{a^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}.$$

Daher die Wellengleichung mit $J = m a^2$ (Trägheitsmoment des Massenpunktes m um das feste Zentrum):

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2JW}{h^2}\psi = 0. \tag{18}$$

Dies ist die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktionen, die in § 3 durch den Ansatz $\Theta\Phi$ integriert wurde. Der dort mit λ bezeichnete Eigenwert-Parameter ist hier vertreten durch

$$\lambda = \frac{2JW}{h^2}.$$

Demnach folgt aus Gl. (3. 11), wenn wir mit Rucksicht auf die Theorie der Bandenspektren das dortige l durch j ersetzen:

$$\frac{2JW}{h^2} = j(j+1), \quad W_j = \frac{h^2}{2J} j(j+1). \tag{19}$$

Wir vergleichen dies Resultat mit der fruheren Behandlung in Bd. I, S. 88. Aus den Gln. (16), (17) und (18) daselbst folgt fur die kinetische Energie des $n$ten Quantenzustandes

$$W_n = \frac{h^2}{2J} n^2, \tag{19a}$$

wo n ganzzahlig und J wieder gleich ma^2 ist. Andererseits konnen wir Gl. (19) auch schreiben

$$W_j = \frac{h^2}{2J}\left(\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}\right). \tag{19b}$$

Sieht man hier von dem konstanten letzten Gliede in der Klammer ab, das nur eine Verschiebung des Nullniveaus bedeutet, so geht (19a) in (19b) uber, wenn wir n ersetzen durch $j + \frac{1}{2}$. Der Unterschied zwischen Wellenmechanik und alter Quantentheorie besteht also beim Rotator ebenso wie

beim Oscillator darin, daß an Stelle der ganzen Quantenzahlen halbe treten.

Zu dem Eigenwerte (19) gehört als Eigenfunktion nach (3. 16)

$$\psi_{j,m} = P_j^m (\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}, \quad -j \leqq m \leqq +j. \tag{20}$$

Im Gegensatz zu W hängt sie außer von j auch von m ab. Wir haben also nicht eine Eigenfunktion, sondern, wegen $|m| \leqq j$, $2j+1$ verschiedene. Der Eigenwert (19) ist kein einfacher, sondern ein $(2j+1)$-facher. Man spricht in diesem Falle von einem entarteten Eigenwert-Problem.

Der Begriff der Entartung wurde ursprünglich von Schwarzschild eingeführt (vgl. Bd. I, S. 125) im Anschluß an die Elektronenbahnen und ihre Darstellung durch Winkelkoordinaten. In der Wellenmechanik treten an die Stelle der Bahntypen die Eigenfunktionen. Hier läßt sich der Grad der Entartung definieren durch die Anzahl der Eigenfunktionen, die zu demselben Eigenwert gehören, derart, daß wir Nicht-Entartung haben, wenn es zu dem betrachteten Eigenwert nur eine Eigenfunktion gibt, einfache Entartung bei zwei Eigenfunktionen usf. Im Falle des Rotators im Raum handelt es sich um $2j$-fache Entartung.

C. Der Rotator in der Ebene, der Oscillator in der Ebene und im Raum

Wir kommen zum Rotator in der Ebene (Bewegung eines Massenpunktes aus dem Kreise), wenn wir in dem Ausdruck von $\Delta\psi$ nicht nur, wie unter B, $\frac{\partial}{\partial r} = 0$, $r = a$ machen, sondern auch $\frac{\partial}{\partial\vartheta} = 0$, $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, also nur die Abhängigkeit von der dritten Koordinate φ beibehalten. Dann geht Gl. (18) über in

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \lambda\psi = 0, \qquad \lambda = \frac{2JW}{\hbar^2}. \tag{21}$$

Diese Gleichung wird integriert durch

$$\psi = e^{\pm i n \varphi}, \quad n^2 = \lambda. \tag{22}$$

n muß ganzzahlig sein, damit unsere Lösung (22) eindeutig in φ wird. Aus (22) und (21) folgt also

$$W_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2J}. \tag{22a}$$

Dies stimmt genau mit Gl. (19a), d. h. mit der älteren Quantentheorie des Rotators überein. Der ebene Rotator ist auch in der Wellenmechanik **ganzzahlig**, nicht halbzahlig zu quanteln.

Es kann aber kein Zweifel sein, daß die räumliche Behandlung des Rotator-Problems exakt, die ebene unzulässig ist, sowohl nach dem theoretischen Sinn der Wellenmechanik, als nach den Beobachtungs-Ergebnissen bei den Bandenspektren. Von hieraus entsteht die Frage, ob etwa auch die Behandlung des Oscillators als linearen Gebildes zu korrigieren sei und ob der Oscillator in der Ebene oder im Raum zu anderen Eigenwerten führt als der lineare Oscillator. Um dies zu prüfen, ersetzen wir Gl. (2) durch

$$\Delta \psi + (\lambda - \alpha^2 \sum x_i^2)\, \psi = 0, \tag{23}$$

wo λ und α dieselbe Bedeutung haben wie in (3) und $\Delta \psi$ nunmehr den üblichen Differential-Ausdruck in den rechtwinkligen Koordinaten x_1, x_2 bzw. x_1, x_2, x_3 bezeichnet. Gl. (23) läßt sich in diesen Koordinaten ohne weiteres „separieren", gerade so, wie das entsprechende Problem der alten Quantentheorie, vgl. Bd. I, S. 112. Schreiben wir $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ bzw. $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, so bekommen wir für jede Koordinate eine totale Differentialgleichung von der Gestalt (2) mit λ_i statt λ und x_i statt x; für λ_i gilt dabei die Bedingung (9) mit n_i statt n. Für die Summe der λ_i ergibt sich so nach (9)

$$\lambda = \sum \lambda_i = \alpha \sum (2 n_i + 1),$$

wo die n_i ganze Zahlen sind, und für die Gesamt-Energie des Oscillators nach (10):

$$W = \sum W_i = \sum \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h \nu_0.$$

Beim ebenen Oscillator ($i = 1, 2$) ist $\sum (n_i + \frac{1}{2})$ sicher eine ganze, beim räumlichen Oscillator ($i = 1, 2, 3$) eine halbe Zahl. Somit zeigt sich hier, ähnlich wie beim Rotator, das überraschende Ergebnis: Der Oscillator ist, je nach der Zahl der zugrunde gelegten Dimensionen alternierend halb- oder ganzzahlig zu quanteln. Dasselbe Ergebnis wird uns beim Kepler-Problem wieder begegnen.

Für die Eigenfunktionen des ebenen oder räumlichen Oscillators erhält man gleichzeitig im Anschluß an (17):

$$\psi_n = \prod e^{-\frac{\alpha}{2} x_i^2} H_{n_i}(\sqrt{\alpha}\, x_i), \qquad n = \sum n_i.$$

Das Problem ist also entartet: Es gibt zu einem gegebenen n so viel verschiedene Eigenfunktionen, als sich n additiv aus ganzen positiven Zahlen n_i aufbauen läßt. Die Entartung wird aufgehoben, wenn wir zum anisotrop gebundenen Oscillator übergehen, wenn wir also die Eigenfrequenzen ω_0 und daher auch die α [Gl. (3)] für die verschiedenen Koordinaten-Richtungen

inkommensurabel annehmen. Die Möglichkeit der Separation und der Gang der Rechnung bleibt aber auch in diesem Falle erhalten.

Wir werden fragen, welche Dimensionszahl beim wirklichen Oscillator zugrunde zu legen ist. Sofern es sich um die Oscillationen der zweiatomigen Molekel in der Verbindungslinie der beiden Atome handelt, lautet die Antwort jedenfalls: Der lineare Oscillator. Wir werden hierauf im nächsten Kapitel zurückkommen. Bei mehratomigen Molekeln wird die Bewegung aufgelöst in die Haupt-Schwingungen des Systems, deren jede wieder einem linearen Oscillator äquivalent ist.

§ 6
Verallgemeinerungen der Wellengleichung. Zeitabhängige Gleichung. Mehrere Partikeln

Wir müssen jetzt das Fundament, auf dem unsere bisherigen Betrachtungen ruhten, verbreitern. Bisher haben wir uns beschränkt auf den Fall eines Teilchens und auf Kräfte, die ein von der Zeit unabhängiges Potential besitzen, § 1. Wir lassen zunächst die letzte Einschränkung fallen, während wir an der Beschränkung auf ein Massenteilchen vorläufig festhalten. Als Vorbereitung leiten wir die bisherige Wellengleichung durch ein symbolisches Verfahren ab, das uns bei den beabsichtigten Verallgemeinerungen gute Dienste leisten wird.

A. Die Kräfte haben ein von der Zeit unabhängiges Potential

In diesem Falle gilt die Energiegleichung in der Form

$$H = \frac{p^2}{2m} + V = W. \tag{1}$$

H ist die Hamiltonsche Funktion, ausgedrückt durch die Impulse p und Koordinaten q, wobei die p explizite in der kinetischen Energie $p^2/2\,m$, die q implizite in der potentiellen Energie V vorkommen. Aus H erhalten wir die partielle Differentialgleichung der klassischen Mechanik für die Wirkungsfunktion S, wenn wir p ersetzen durch

$$p = \frac{\partial S}{\partial q},$$

wie in Bd. I, S. 110, ausgeführt wurde. Wir behaupten nun, daß wir ähnlich die partielle Differentialgleichung der Wellenmechanik für die Schrö-

inger-Funktion ψ erhalten, wenn wir p ersetzen durch das Differen-iationssymbol[1])

$$p = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q} \quad (2)$$

nd den Ausdruck $H - W$ als Operator auf ψ anwenden:

$$(H - W)\,\psi = 0. \quad (a)$$

ur Ausführung dieser reichlich formalen Vorschrift beachten wir, daß in echtwinkligen Koordinaten nach (2) zu schreiben ist:

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = -h^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -h^2\Delta.$$

Vir verlangen also nach (1) und (2)

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\psi + (V - W)\,\psi = 0,$$

as ersichtlich mit unserer Wellengleichung aus (1.11)

$$\Delta\psi + \frac{2m}{h^2}(W - V)\,\psi = 0,$$

entisch ist.

B. Die Kräfte haben kein Potential, die Energie ist trotzdem konstant

Dieser Fall liegt vor, wenn zeitlich unveränderliche Kräfte hinzutreten, e magnetischen Ursprungs sind. Sie stehen senkrecht auf der Be-egung des Massenpunktes (Elektrons) und wirken daher wattlos. Die elativitätstheorie weist den Weg, wie man solche Kräfte in das Schema r allgemeinen Mechanik einzuordnen hat. Man multipliziere den Vierer-rom des Elektrons

$$\frac{e}{c}(\mathfrak{v}_x,\ \mathfrak{v}_y,\ \mathfrak{v}_z,\ ic)$$

[1]) Hierzu ist folgendes zu bemerken: Während in der klassischen Mechanik ie Gl. $p = \partial S/\partial q$ für beliebige (evtl. krummlinige) Koordinaten gilt, ist die nalogе Gl. (2) auf rechtwinklige (cartesische) Koordinaten einzuschränken. n welchem Sinne wir sie allein gebrauchen werden. Soll die Gl. (2) bei all-emeineren Koordinaten benutzt werden, so muß vorher der Operator H „sym-netrisiert" werden, d. h. es sind darin etwa vorkommende Aggregate wie $q\,p^2$ u ersetzen durch $p\,q\,p$ oder auch durch

$$\frac{1}{2}(p^2 q + q p^2) \text{ usw.}$$

gl. z. B. Schrödinger, Abhandl. z. Wellenmechanik, l. c. S. 72.

Skalar mit dem Viererpotential

$$(\mathfrak{A}_x, \mathfrak{A}_y, \mathfrak{A}_z, i\varphi).$$

Dadurch entsteht, vgl. auch Bd. I, S. 665,

$$\frac{e}{c}(\mathfrak{v}\mathfrak{A}) - e\varphi. \tag{4}$$

Hier ist φ auf die Einheitsladung bezogen; $e\varphi$ bedeutet also die auf die Elektronenladung e bezogene potentielle Energie elektrostatischen Ursprungs, für die wir wie früher V schreiben. Nach (4) tritt also an Stelle des früheren V bei Anwesenheit magnetostatischer Kräfte

$$V - \frac{e}{c}(\mathfrak{v}\mathfrak{A}). \tag{4a}$$

Die im Hamiltonschen Prinzip auftretende Lagrangesche Funktion ist dann nicht mehr

$$L = T - V,$$

sondern

$$L = T - V + \frac{e}{c}(\mathfrak{v}\mathfrak{A}). \tag{4b}$$

Wir werden in Zusatz 3 bestätigen, daß sich von hieraus in der Tat die richtigen Bewegungsgleichungen des Elektrons im Magnetfelde ergeben. Dort werden wir auch nach den Regeln der allgemeinen Mechanik aus $L(q, \dot q)$ die Hamiltonsche Funktion $H(q, p)$ ableiten, nämlich:

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec p - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + V, \tag{4c}$$

wo das Quadrat als skalares Produkt auszuführen ist, und zwar, vgl. die Anm. von S. 11, in Cartesischen Komponenten. Mit Benutzung der Vorschrift (2) erhalten wir

$$\frac{1}{2m}\left(\vec p - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2\psi$$

$$= -\frac{h^2}{2m}\Delta\psi - \frac{he}{2imc}\{\operatorname{div}(\mathfrak{A}\psi) + (\mathfrak{A}\operatorname{grad}\psi)\} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathfrak{A}^2\psi$$

Nun ist aber nach allgemeinen Festsetzungen der Elektrodynamik (vgl. Zusatz 3 am Ende) im gegenwärtigen Falle

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = 0, \text{ also } \operatorname{div}(\mathfrak{A}\psi) = (\mathfrak{A}, \operatorname{grad}\psi).$$

Deshalb vereinfacht sich die letzte Zeile in der vorletzten Gleichung zu:

$$-\frac{h^2}{2m}\left[\Delta\psi + \frac{2e}{ihc}(\mathfrak{A}, \operatorname{grad}\psi) - \left(\frac{e}{hc}\mathfrak{A}\right)^2\psi\right].$$

Setzt man dies in (4c) ein und bildet wie in (2a) $(H - W)\,\psi = 0$, so erhält man als allgemeine Wellengleichung in einem statischen Magnetfelde vom Vektorpotential $\mathfrak{A}$:

$$\Delta\psi + \frac{2e}{i h c}(\mathfrak{A}, \operatorname{grad}\psi) + \left[\frac{2m}{h^2}(W - V) - \left(\frac{e}{hc}\mathfrak{A}\right)^2\right]\psi = 0. \tag{5}$$

n dem besonderen Falle, daß $\mathfrak{A}$ als kleine Störung behandelt werden kann, arf das letzte Glied in (5) vernachlässigt werden. Die dann entstehende bgekürzte Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{2e}{i h c}(\mathfrak{A}\operatorname{grad}\psi) + \frac{2m}{h^2}(W - V)\,\psi = 0 \tag{5a}$$

ürden wir auch direkt von (1) aus erhalten haben, wenn wir darin V urch den Ausdruck (4a) ersetzt hätten. Jedoch ist der Weg über den akten Ausdruck (4c) der Hamilton-Funktion der einzig konsequente nd für Späteres (z. B. zur Aufstellung der Dirac-Gleichung) unentbehrlich.

. Die Kräfte haben ein von der Zeit abhängiges Potential, die Energie ist keine Integrations-Konstante

Wir verstehen unter H wie in (1) den Ausdruck

$$H = \frac{p^2}{2m} + V, \tag{6}$$

o jetzt V von t abhängt. Die Differentialgleichung der klassischen Mechanik utet dann (vgl. Bd. I. S. 665 oben):

$$H(p, q, t) + s = 0, \quad \text{mit} \quad p = \frac{\partial S}{\partial q}, \; s = \frac{\partial S}{\partial t}.$$

m den Übergang zur Wellenmechanik zu vollziehen, ergänzen wir (2) urch das Differentiationssymbol:

$$s = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} \tag{7}$$

nd führen statt der Wellenfunktion ψ eine nunmehr zeitabhängige Wellen-nktion ein:

$$u(x, y, z, t).$$

uf diese Wellenfunktion wenden wir den Operator (7) an. Wir erhalten adurch eine raumzeitliche Wellengleichung, nämlich wegen (2),) und (8):

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta u + V u + \frac{h}{i}\frac{\partial u}{\partial t} = 0 \tag{9}$$

oder auch

$$\Delta u - \frac{2m}{h^2} V u + \frac{2im}{\hbar} \frac{\partial u}{\partial t} = 0. \tag{9a}$$

Eine Probe auf diese Verallgemeinerung liefert der Übergang zu
Falle A, wo V von t unabhängig war. Dann wird t „zyklische" Koordinat
man kann also den Ansatz machen

$$u\,(x\,y\,z\,t) = \psi\,(x\,y\,z)\,e^{-i\omega t}. \tag{10}$$

Wegen des de Broglieschen Postulates in der Form (2. 27) folgt aus (9
unmittelbar, bei Fortbebung des Zeitfaktors:

$$\Delta\,\psi + \frac{2m}{h^2}\,(W - V)\,\psi = 0. \tag{11}$$

also genau die Wellengleichung (3) des Falles A. [Auf das Vorzeichen von
im Ansatz (10) werden wir sogleich zurückkommen.]

Wenn wir den Übergang von C zu A, d. h. von der raum-zeitliche
u-Gleichung (9) zu der räumlichen ψ-Gleichung (11) zusammenhalten mi
dem Übergang in § 1 von der optischen raum-zeitlichen u-Gleichung (1. 5
zu der räumlichen ψ-Gleichung (1. 6), so bemerken wir folgenden Unte
schied: Unsere jetzige Gl. (9) ist nicht vom Typus der Schwingung
gleichung (1. 5), sondern vom Typ der „Diffusionsgleichung". Nicht di
„Beschleunigung" $\partial^2 u/\partial t^2$, sondern die „Geschwindigkeit" $\partial u/\partial t$ geht i
sie ein. Allerdings handelt es sich dabei um eine Diffusion mit imaginäre
„Diffusions-Koeffizienten" und daher nicht um ein exponentielles Ab
klingen in der Zeit, wie es sonst für die Diffusions-Erscheinungen charak
teristisch ist, sondern um ein zeitlich periodisches Verhalten, wie wir es in (10
angesetzt hatten. Man kann umgekehrt bemerken, daß eine Schwingung
gleichung mit imaginärer Fortpflanzung ein zeitliches Abklingen bedinge
also dem Diffusions-Charakter entsprechen würde.

D. Die Kräfte haben kein Potential, der Energiesatz gilt nich innerhalb des Systems

Unter der ersten Aussage der Überschrift verstehen wir, daß wie in
zu etwaigen Potentialkräften elektrischen Ursprungs magnetische Wirkunge
hinzutreten sollen, die durch ein Vektorpotential $\mathfrak{A}$ gegeben wird. Die zweit
Aussage nötigt uns, wie in C eine zeitabhängige Wellenfunktion u und ein
zeitabhängige Differentialgleichung zu betrachten. Wir erhalten dies
Differentialgleichung unmittelbar aus (7) und (8), wenn wir für H de

usdruck (4c) benutzen. So entsteht zunächst in besonders übersichtlicher chreibweise:

$$\left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + V + \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right\} u = 0. \tag{12}$$

ei der Ausrechnung ist Zusatz 3, Gl. (8) zu berücksichtigen. Es entsteht:

$$\Delta u - \frac{2m}{h^2}\left(V + \frac{h}{2imc^2}\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathfrak{A}^2\right)u + \frac{2e}{ihc}(\mathfrak{A}, \operatorname{grad} u) + \frac{2mi}{h}\frac{\partial u}{\partial t} = 0. \tag{12a}$$

ier hat das Glied mit $\partial V/\partial t$ (wegen des Nenners mc^2 = Ruheenergie des ektrons) in einer nicht-relativistischen Theorie eigentlich keine Daseins- erechtigung. Läßt man dieses sowie das Glied mit $\mathfrak{A}^2$ [vgl. den Übergang n (5) zu (5a)] fort, so wird einfacher

$$\Delta u - \frac{2m}{h^2}Vu - \frac{2ie}{hc}(\mathfrak{A}\operatorname{grad} u) + \frac{2im}{h}\frac{\partial u}{\partial t} = 0. \tag{12b}$$

an kann diese Gleichung als Superposition der beiden Gln. (5a) und (9) sehen.

Hier ist eine Bemerkung am Platze über das Vorzeichen der imaginären inheit in den vorangehenden Gleichungen. Dieses Vorzeichen ist natur- maß prinzipiell unbestimmt. Wir hatten z. B. beim Übergange von C A statt der rechten Seite von (10) schreiben können:

$$u = \psi(xyz)\, e^{+i\omega t}. \tag{10a}$$

ann aber müssen wir auch in den Differentiations-Symbolen und (2) das Vorzeichen von i umkehren, diese also ersetzen durch

$$s = -\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} \quad \text{und} \quad (2a)\; p = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}. \tag{8a}$$

adurch kehrt sich ersichtlich in (9) das Vorzeichen des Gliedes mit $\partial u/\partial t$ n und wir erhalten nunmehr mit dem Ansatz (10a) dieselbe ψ-Gleichung 1), wie vorher mit dem Ansatz (10).

Dasselbe wie von (9) gilt von der allgemeineren Gl. (12): Bei Benutzung r Differentiations-Symbole (8a) und (2a) statt (8) und (2) geht (12b) er in die zu (12b) konjugierte Gleichung, in der wir als abhängige riable v statt u schreiben wollen:

$$\Delta v - \frac{2m}{h^2}Vv + \frac{2ie}{hc}(\mathfrak{A}\operatorname{grad} v) - \frac{2im}{h}\frac{\partial v}{\partial t} = 0. \tag{12c}$$

ir werden im nächsten Paragraphen sehen, daß diese konjugierte Gleichung it der ursprünglichen in einem engen analytischen Zusammenhange steht

und daß alle physikalischen Schlüsse, die wir aus einer der beiden Wellengleichungen ziehen können, auch aus der anderen folgen. Worauf es bei diesen Schlüssen ankommt, ist nicht die einzelne Wellengleichung oder die einzelne Wellenfunktion, sondern das Gleichungspaar (12 b, c) und das Funktionenpaar (u, v).

E. Mehrere Massenteilchen im Potentialfeld

Bei der Behandlung mehrerer Massenteilchen beschränken wir uns zunächst auf den einfachsten, unter A. betrachteten Fall, wo also die auf die Teilchen oder zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte aus einer potentiellen Energie abgeleitet werden können und wo daher der Energiesatz gilt. Wir numerieren die Teilchen durch den Index α (Masse m_α, Koordinaten $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$, Impuls $\vec{p}_\alpha$). Die potentielle Energie hängt im allgemeinen von allen $x_\alpha, \ldots$ ab, was wir durch $V = V(x_1 \ldots x_\alpha \ldots)$ andeuten. Der Ausdruck (1) für die Hamiltonsche Funktion ist dann zu ersetzen durch

$$H = \sum^\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + V(x_1 \ldots x_\alpha \ldots).$$

Wir übernehmen den Operator (3) und wenden ihn auf eine Funktion ψ an, die jetzt von sämtlichen Koordinaten $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ abhängt. Es entsteht

$$\sum^\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \Delta_\alpha \psi + \frac{1}{\hbar^2}(W - V)\psi = 0. \tag{13}$$

Der Index α bei Δ bedeutet ersichtlich, daß der Differential-Parameter in den rechtwinkligen Koordinaten $x_\alpha\, y_\alpha\, z_\alpha$ des αten Massenpunktes zu bilden ist.

Der Übergang von diesem einfachsten Falle zu den mit B, C, D analogen Fällen geschieht nach den dort entwickelten formalen Regeln. Man erhält z. B. im allgemeinsten Falle D bei mehreren Teilchen (Elektronen und Kerne) mit eventuell verschiedenen Ladungen e_α statt (12b).

$$\sum^\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \Delta_\alpha u - \frac{1}{\hbar^2} V u - \sum^\alpha \frac{i e_\alpha}{\hbar c m_\alpha} \left(\mathfrak{A}(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)\, \mathrm{grad}_\alpha u\right) + \frac{i}{\hbar}\frac{\partial u}{\partial t} = 0. \tag{14}$$

§ 7

Die Kontinuitätsgleichung. Strom und Dichte. Normierung und Orthogonalität

Statistische Deutung der Wellenfunktion

Wir gehen von der Differentialgleichung für u aus, wobei wir uns der kürzeren Ausdrucksweise wegen auf ein Massenteilchen beschränken wollen. Es gilt dann (6. 9 a) oder (6. 12 a), je nachdem nur solche Kräfte wirken.

die ein Potential V haben, oder auch Kräfte magnetischen Ursprungs, die aus einem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ hervorgehen. Beidemal handelt es sich um eine lineare Differentialgleichung, die wir abkürzend schreiben

$$L(u) = 0.$$

Wir fragen nach der **adjungierten** Differentialgleichung

$$M(v) = 0.$$

Zur Definition derselben dient der **Greensche** Satz, der bekanntlich für die gesamte mathematische Physik grundlegend ist. Wir schreiben ihn hier, abweichend von der historisch gegebenen, integrierten Form, folgendermaßen:

$$v\,L(u) - u\,M(v) = \mathrm{Div}\,S. \tag{1}$$

S ist ein Quadrupel von Komponenten $S = S_1, S_2, S_3, S_4$, das wir „Strömung“ nennen.

Die Bezeichnung Div deutet an, daß sich die rechte Seite aus einer Summe von Ableitungen nach den unabhängigen Variablen, hier x, y, z, t, zusammensetzen soll:

$$\mathrm{Div}\,S = \frac{\partial S_1}{\partial x} + \frac{\partial S_2}{\partial y} + \frac{\partial S_3}{\partial z} + \frac{\partial S_4}{\partial t}. \tag{1a}$$

Aus der Forderung (1) läßt sich sowohl die analytische Form des adjungierten Differential-Ausdrucks $M(v)$ wie die der „Strömung“ S entnehmen.

In Zusatz 4 werden wir den **Greenschen** Satz für allgemeinste lineare Differentialausdrücke sowohl in integrierter wie in differentieller Form besprechen; gegenwärtig beschränken wir uns auf den Typus der Differentialgleichung (6. 12a), aus dem (6. 9a) entsteht, wenn wir $\mathfrak{A} = 0$ setzen. Wir schreiben die linke Seite von (6. 12a) abkürzend

$$\left\{\begin{aligned} L(u) &= \Delta u + i\alpha\frac{\partial u}{\partial t} - i\beta(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,u) - \gamma u + i\delta u, \\ \alpha &= \frac{2m}{h}, \quad \beta = \frac{2e}{hc}, \quad \gamma = \frac{2m}{h^2}V + \frac{e^2}{h^2c^2}\mathfrak{A}^2, \quad \delta = \frac{1}{hc^2}\frac{\partial V}{\partial t}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Um $vL(u)$ im Sinne von (1) umzuformen, benutzen wir die evidenten Beziehungen:

$$\left\{\begin{aligned} v\,\Delta u &= u\,\Delta v + \mathrm{div}\,(v\,\mathrm{grad}\,u - u\,\mathrm{grad}\,v), \\ v\frac{\partial u}{\partial t} &= -u\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t}(u\,v), \\ v\,(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,u) &= -u\,(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,v) - u\,v\,\mathrm{div}\,\mathfrak{A} + \mathrm{div}\,(u\,v\,\mathfrak{A}) \end{aligned}\right. \tag{3}$$

und erhalten

$$v L(u) = u\left(\Delta v - i\alpha \frac{\partial v}{\partial t} + i\beta(\mathfrak{A} \operatorname{grad} v) - \gamma v + i(\delta + \beta \operatorname{div} \mathfrak{A}) v\right)$$
$$+ \operatorname{div}(v \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} v - i\beta u v \mathfrak{A}) + i\alpha \frac{\partial}{\partial t}(u v).$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, wie wir den adjungierten Differentialausdruck M und die Strömung S zu wählen haben:

$$M(v) = \Delta v - i\alpha \frac{\partial v}{\partial t} + i\beta(\mathfrak{A} \operatorname{grad} v) - \gamma v + i(\delta + \beta \operatorname{div} \mathfrak{A}) v, \tag{4}$$

$$\begin{cases} S_{1,2,3} = v \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} v - i\beta u v \mathfrak{A} \\ S_4 = i\alpha u v \end{cases} \tag{4a}$$

In (4) läßt sich das letzte Glied noch vereinfachen. Nach Zusatz 3, Gl. (8), ist

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} = -\frac{1}{c c}\frac{\partial V}{\partial t}, \quad \text{also} \quad \beta \operatorname{div} \mathfrak{A} = -\frac{2}{\hbar c^2}\frac{\partial V}{\partial t};$$

andererseits war

$$\delta = \frac{1}{\hbar c^2}\frac{\partial V}{\partial t},$$

daher wird

$$\delta + \beta \operatorname{div} \mathfrak{A} = -\frac{1}{\hbar c^2}\frac{\partial V}{\partial t} = -\delta.$$

Statt (4) können wir also auch schreiben:

$$M(v) = \Delta v - i\alpha \frac{\partial v}{\partial t} + i\beta(\mathfrak{A} \operatorname{grad} v) - \gamma v - i\delta v. \tag{5}$$

Der Vergleich von (5) und (2) lehrt nun: Der zu L adjungierte Differential-Ausdruck ist der konjugierte; er entsteht aus jenem durch Umkehr des Vorzeichens von i. Daher ist unter den Lösungen der adjungierten Gleichung $M(v) = 0$ jedenfalls die konjugierte zu der gerade betrachteten Lösung u der ursprünglichen Gleichung $L(u) = 0$ enthalten.

$$v = u^*. \tag{5a}$$

Für die Strömung S ergibt sich bei dieser Wahl von v nach (5a)

$$\begin{cases} S_{1,2,3} = u^* \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} u^* - i\beta u u^* \mathfrak{A}, \\ S_4 = i\alpha u u^*. \end{cases} \tag{6}$$

Aus dimensionellen Gründen ziehen wir aus dieser vierkomponentigen Größe den Faktor

$$i\alpha = \frac{2im}{h}$$

heraus und fassen darauf die drei ersten Komponenten zu einem dreidimensionalen Vektor $\vec{\jmath}$ zusammen; für die vierte Komponente führen wir die Bezeichnung ϱ ein. Wir schreiben also

$$S = \frac{2\,i\,m}{h}\,(\vec{\jmath},\,\varrho) \tag{6a}$$

und entnehmen aus (6) mit Rücksicht auf die Bedeutung von β, Gl. (2):

$$\left\{\begin{aligned} \vec{\jmath} &= \frac{h}{2\,i\,m}\,(u^*\,\mathrm{grad}\,u - u\,\mathrm{grad}\,u^*) - \frac{e}{m\,c}\,u\,u^*\,\mathfrak{A}, \\ \varrho &= u\,u^*. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Wir nennen ϱ die Dichte, $\jmath$ den Strom (genauer gesagt „Teilchendichte" und „Teilchenstrom"). Diese Größen ϱ und $\jmath$ sind es, die wir — mehr oder minder direkt — mit der Erfahrung vergleichen können. Sie hängen in symmetrischer Weise von u und u^* ab. Es bestätigt sich also, was wir im Anschluß an (6. 12c) sagten: Daß nicht die einzelne Wellenfunktion u sondern das Funktionenpaar $u, v = u^*$ physikalisch maßgebend ist und daß erst die zueinander adjungierten Differential-Ausdrücke $L(u)$ und $M(v)$ zusammen das physikalische Geschehen bestimmen, wobei es gleichgültig ist, von welchem der beiden Differentialausdrücke man ausgeht. Damit ist die im vorigen Paragraphen aufgetretene Zweideutigkeit, die in dem Vorzeichen von $\pm i$ lag, beseitigt.

Als Probe auf die Stromdefinition in (7) berechnen wir für die ebene Welle

$$u = e^{i\,k\,x - i\,\omega\,t}, \quad u^* = e^{-i\,k\,x + i\,\omega\,t}$$

den zugehörigen Strom in der x-Richtung (die y- und z-Richtung ist stromfrei, $\mathfrak{A}$ ist gleich Null zu setzen). Man erhält:

$$\varrho = u\,u^* = 1 \tag{7a}$$

und

$$u^*\,\frac{\partial u}{\partial x} - u\,\frac{\partial u^*}{\partial x} = 2\,i\,k, \quad \vec{\jmath} = \jmath_x = \frac{h\,k}{m}. \tag{7b}$$

$h\,k$ ist aber nach der de Broglieschen Gleichung der Impuls der zugehörigen Partikel-Bewegung, also $h\,k/m$ die Geschwindigkeit. Wenn, wie hier geschehen, die Amplitude der ebenen Welle und damit die Dichte gleich 1 gesetzt wird, ist der Teilchenstrom identisch mit der Geschwindigkeit des Teilchens, wie es sein muß.

Nachdem wir u und $v = u^*$ als Lösungen von $L = 0$ bzw. $M = 0$ gewählt haben, besteht wegen (1) für S die Kontinuitätsgleichung

$$\mathrm{Div}\,S = 0.$$

Daraus folgt in unserer jetzigen Bezeichnung:

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0; \tag{8}$$

die Dichte ϱ ändert sich nur in dem Maße, als sie von dem Strom $\vec{j}$ zu- oder abgeführt wird, in voller Übereinstimmung mit der Continuitätsgleichung der Hydrodynamik

$$\operatorname{div} (\varrho \mathfrak{v}) + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0,$$

in der ϱ die Massendichte, $\varrho \mathfrak{v}$ die Impulsdichte oder den Massenstrom bedeutet. Durch Multiplikation mit der Elektronenladung e erhalten wir aus unserer Teilchendichte ϱ und unserem Teilchenstrom j die Ladungsdichte $e\varrho$ und den spezifischen Ladungsstrom ej, welche also untereinander ebenfalls durch die Kontinuitätsgleichung (8) verbunden sind.

Jetzt integrieren wir (8) über den ganzen Raum. Mit $d\tau$ als Volumenelement ergibt sich zunächst

$$\int \operatorname{div} \vec{j}\, d\tau = \int j_n\, d\sigma = 0,$$

sofern j auf der im Unendlichen zu denkenden Begrenzung σ verschwindet, was wir im allgemeinen annehmen dürfen. Daraufhin schließen wir aus (8) auf:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho\, d\tau = 0, \quad \int \varrho\, d\tau = \text{Const}, \tag{9}$$

d. h. unabhängig von t. Es liegt im Sinne unserer Deutung „Teilchendichte", wenn wir die Konstante gleich 1 wählen, da wir es hier mit einem Teilchen zu tun haben und die integrierte Teilchendichte gleich der Teilchenzahl sein muß.

Wir verlangen also

$$\int \varrho\, d\tau = 1,$$

d. i. mit Rücksicht auf (7)

$$\int u u^* d\tau = 1. \tag{10}$$

Dies ist die Normierungs-Bedingung für die Wellenfunktion u bzw. ihre adjungierte $v = u^*$. Wir sagen kurz: Die Wellenfunktion wird durch die Bedingung (10) „auf Eins normiert". Da u und v ursprünglich durch eine homogene lineare Differentialgleichung definiert waren, blieb in ihnen je eine multiplikative Konstante C zunächst unbestimmt. Setzen wir

$$C = N \cdot e^{i\gamma}, \quad N = |C|, \tag{11}$$

so wird der absolute Betrag N durch (10) festgelegt, während die Phase γ auch nach (10) unbestimmt bleibt. Gl. (9) verbürgt, wie Schrödinger

betont, die Persistenz der Normierung. Ist die Wellenfunktion u für irgendeinen Zeitpunkt auf 1 normiert, so bleibt sie es für alle Zeiten. Das ist notwendig, wenn anders unsere Auffassung von Teilchenzahl bzw. Ladung möglich sein soll.

Mehr läßt sich aussagen, wenn die Energie konstant ist, Fall A und B in § 6. Dann wird die Zeitabhängigkeit exponentiell und wir können von den Eigenwerten der Energie und den Eigenfunktionen sprechen (raumzeitliche E.-F. u, räumliche E.-F. ψ). Wir setzen ähnlich wie in (6. 10)

$$
(12)\qquad \begin{cases} u = \psi_n e^{-i\omega_n t}, \quad u^* = \psi_n^* e^{+i\omega_n t}, \\ \omega_n = \dfrac{W_n}{\hbar}, \end{cases}
$$

wobei wir durch den Index n andeuten, daß wir irgendeine bestimmte Eigenfunktion ausgewählt denken. Aus (11) und (12) folgt für Eigenfunktionen die räumliche Normierungs-Bedingung

$$
(13)\qquad \int \psi_n \psi_n^* \, d\tau = 1.
$$

Es zwingt uns aber nichts dazu, in dem Ansatz (12) die Eigenwerte von u und u^* als gleich anzunehmen. In der Tat bezog sich unsere Kontinuitätsgleichung (8) auf irgend zwei Lösungen u, v der Gln. $L(u) = 0$, $M(v) = 0$. Wir können also den Ansatz (12) abändern in

$$
(14)\qquad \begin{cases} u = \psi_n e^{-i\omega_n t}, \quad v = \psi_m^* e^{+i\omega_m t}, \\ \omega_n = \dfrac{W_n}{\hbar}, \quad \omega_m = \dfrac{W_m}{\hbar}. \end{cases}
$$

Die Definition von Strom und Dichte in (7) geht dabei über in

$$
(15)\qquad \begin{cases} j_{mn} = \left\{ \dfrac{\hbar}{2 i m} (\psi_m^* \operatorname{grad} \psi_n - \psi_n \operatorname{grad} \psi_m^*) - \dfrac{e}{m c} \psi_n \psi_m^* \mathfrak{A} \right\} e^{-i(\omega_n - \omega_m)t}, \\ \varrho_{mn} = \psi_n \psi_m^* e^{-i(\omega_n - \omega_m)t}. \end{cases}
$$

Wir können diese Größen nennen: kombinierten Strom und kombinierte Dichte der beiden Eigenzustände n und m oder auch Übergangsstrom und Übergangsdichte zwischen den beiden Zuständen[1]). Auch für diese Größen gilt Gl. (8) in der Form

$$
(16)\qquad \operatorname{div} j_{mn} + \frac{\partial \varrho_{mn}}{\partial t} = 0.
$$

[1]) Die Bezeichnungen Diagonal- bzw. Nicht-Diagonal-Elemente der Strom- und Dichte-Matrix werden wir in Kap. III begründen.

Daraus folgt wie in Gl. (9):

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \varrho_{mn}\, d\tau = -i(\omega_n - \omega_m)\int \psi_n \psi_m^* \, d\tau \cdot e^{i(\omega_n - \omega_m)t} = 0. \tag{17}$$

Da nach Voraussetzung $\omega_n \neq \omega_m$, können wir durch $\omega_n - \omega_m$ dividieren und erkennen, daß jetzt in der zweiten Gl. (9) Const $= 0$ sein muß.

Wir haben also:

$$\int \psi_n \psi_m^* \, d\tau = 0. \tag{18}$$

Dies ist die Orthogonalitäts-Bedingung der Eigenfunktionen. Sie gilt für je zwei Eigenfunktionen derselben Wellengleichung, die zu zwei verschiedenen Eigenwerten gehören. Gibt es mehrere Eigenfunktionen, die zu demselben Eigenwerte gehören, Fall der Entartung, vgl. S. 88, so ist die Orthogonalität nicht gewährleistet, kann aber gegebenenfalls dennoch erreicht werden.

Gl. (18) wurde hier aus dem allgemeinen Kontinuitätstheorem abgeleitet. Wir können sie natürlich auch in mehr elementarer, Fourierscher Weise aus dem Greenschen Satz gewinnen:

$$\int (u\,\Delta v - v\,\Delta u)\, d\tau = \int \left(u\frac{\partial v}{\partial n} - v\frac{\partial u}{\partial n}\right) d\sigma, \tag{19}$$

wo die rechte Seite beim Übergang zum Unendlichfernen als verschwindend angesehen werden kann. Nehmen wir den einfachsten Gleichungs-Typus

$$\Delta\psi + \frac{2m}{h^2}(W - V)\psi = 0,$$

und wählen wir $u = \psi_n$, $v = \psi_m^*$, so wird auf der linken Seite von (19) Δu bzw. Δv proportional mit $(W_n - V)\psi_n$ bzw. $(W_m - V)\psi_m^*$, und wir erhalten aus (19) (das Glied mit V hebt sich heraus)

$$(W_m - W_n)\int \psi_n \psi_m^* \, d\tau = 0, \tag{19a}$$

also, wegen $W_m \neq W_n$, wieder Gl. (18). —

Wir haben in diesem Paragraphen bisher nur von Ein-Teilchen-Problemen gesprochen. Wir verallgemeinern unsere Betrachtungen jetzt auf den Fall mehrerer Teilchen. Gehen wir dabei von dem allgemeinen, durch (6. 14) gegebenen Differential-Ausdruck $L(u)$ aus, so finden wir als adjungierten Ausdruck $M(v)$ wieder den zu (6. 14) konjugierten. Als Bedeutung der rechten Seite in Gl. (1) ergibt sich jetzt, wenn wir i/h vorziehen,

$$\operatorname{Div} S = \frac{i}{h}\left(\sum_\alpha \operatorname{div}_\alpha \jmath_\alpha + \frac{\partial \varrho}{\partial t}\right), \tag{20}$$

$$\begin{cases} \jmath_\alpha = \dfrac{h}{2\,i\,m_\alpha}(v \operatorname{grad}_\alpha u - u \operatorname{grad}_\alpha v) - \dfrac{e_\alpha}{m_\alpha c}\, u\, v\, \mathfrak{A}. \\ \varrho = u\,v. \end{cases} \tag{21}$$

Durch den Index α bei div und grad ist angedeutet, daß sich die Differentiationen auf die Koordinaten $x_\alpha\, y_\alpha\, z_\alpha$ des αten Teilchens beziehen sollen; auch die Zeichen e und m sind mit dem Index α versehen, da sie sich im allgemeinen nicht nur auf Elektronen, sondern eventuell auch auf Kerne beziehen können.

Nach (21) ist der Strom jetzt nicht mehr ein drei-dimensionaler, sondern ein 3 n-dimensionaler Vektor: er setzt sich zusammen aus den n drei-dimensionalen Vektoren

$$j_1, \ldots, j_\alpha, \ldots, j_n,$$

deren jeder ebenso wie die Wellenfunktionen u, u^* und die Dichte uu^* von den 3 n Teilchen-Koordinaten abhängt.

Durch Integration der Kontinuitätsgleichung Div $S = 0$ nach allen 3 n Koordinaten $x_\alpha\, y_\alpha\, z_\alpha$ entsteht aus (20)

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \varrho\, d\tau = 0,$$

also wenn wir speziell $v = u^*$ machen und die „Normierung auf Eins" beibehalten

$$\int \varrho\, d\tau = \text{Const} = 1. \tag{22}$$

Wir nennen den 3 n-dimensionalen Raum der Koordinaten den Konfigurations-Raum (im Gegensatz zu dem 6 n-dimensionalen Phasenraum der Koordinaten und Impulse). Wellengleichung, Strom und Dichte spielen sich im Konfigurationsraum ab und entziehen sich daher im allgemeinen Falle des Mehr-Teilchen-Problems der physikalischen Anschauung.

Es ist aber physikalisch evident, daß auch beim Mehr-Teilchen-Problem eine Erhaltungsgleichung für jedes einzelne Teilchen bestehen muß. Wir erhalten sie nach einer von Schrödinger gegebenen Regel, wenn wir die Koordinaten des fraglichen Teilchens (Index β) festhalten und über die aller übrigen Teilchen α integrieren. Aus der mehrdimensionalen Erhaltungsgleichung div $S = 0$ entsteht so nach (20)

$$\operatorname{div} \bar{j}_\beta + \frac{\partial \bar{\varrho}_\beta}{\partial t} = 0. \tag{23}$$

Die hier eingeführten Größen $\bar{\varrho}_\beta$ und $\bar{j}_\beta$ haben die Bedeutung:

$$\begin{cases} \bar{\varrho}_\beta = \int u u^*\, d\tau_\beta, \\ \bar{j}_\beta = \dfrac{h}{2\, i\, m_\beta}\displaystyle\int (u^* \operatorname{grad}_\beta u - u \operatorname{grad}_\beta u^*)\, d\tau_\beta - \dfrac{e_\beta}{m_\beta c}\int u u^* \mathfrak{A}\, d\tau_\beta, \end{cases} \tag{24}$$

$d\tau_\beta$ meint Integration über den Konfigurations-Raum unter Weglassung der Integration nach $x_\beta\, y_\beta\, z_\beta$. Bei dieser Integration reduziert sich in (20) die Summe nach α auf das eine Glied div s_β, indem alle Summanden $\alpha \neq \beta$ sich in Oberflächenintegrale über das Unendliche verwandeln, die verschwinden.

Nach (23) können wir nun von einer dreidimensionalen Ladungswolke und Strömung bei dem einzelnen Teilchen sprechen. Wir können sie aber nur berechnen über die mehrdimensionale Wellengleichung und durch Integration über den mehrdimensionalen Konfigurations-Raum. Ein charakteristisches Beispiel hierfür werden wir im nächsten Kapitel kennenlernen (Kepler-Problem bei Mitbewegung des Kerns). —

Erst jetzt sind wir soweit, auf die physikalische Bedeutung der wellenmechanischen Größen eingehen zu können — und auch das nur in vorläufiger Weise, da einen wesentlichen Beitrag hierzu erst die Unschärfe-Relation in Kap. III liefern wird.

Sicherlich kann die Wellenmechanik an der Tatsache nichts ändern, daß das Elektron eine auf kleinsten Raum konzentrierte Ladung ist. Die kontinuierliche Dichte ϱ der wellenmechanischen Ladungswolke und der kontinuierlich verteilte wellenmechanische Strom j scheint dem zu widersprechen. Der Widerspruch verschwindet bei statistischer Deutung der Wellenmechanik, wie sie zuerst von M. Born[1]) gegeben wurde: Die Wellenfunktion $u\,(xyzt)$ im Ein-Elektronen-Problem soll die Wahrscheinlichkeit bestimmen, mit der das Elektron am Orte xyz zur Zeit t angetroffen wird. Genauer gesagt: Diese Wahrscheinlichkeit soll, für den Koordinaten-Spielraum $d\tau$, gegeben sein durch die reelle Größe

$$u\,u^*\,d\tau .$$

Damit gewinnt die Normierungs-Bedingung (6. 16)

$$\int u\,u^*\,d\tau = 1$$

einen wahrscheinlichkeits-theoretischen Sinn: Es besteht Gewißheit, das Elektron an irgendeiner Stelle des Raumes zu finden.

Die statistische Deutung erstreckt sich auch auf den Strom j. Wenn wir sagen, daß in einem Raumelement $d\tau$ ein Strom j_x fließe, so meinen wir nicht, daß die durch die Querschnitts-Einheit in der Zeiteinheit gehende Teilchenzahl gleich j_x sei, sondern daß der wahrscheinliche oder Erwartungs-Wert dieser Teilchenzahl durch j_x gegeben wird. In Kap. III werden wir eine allgemeine Regel kennenlernen, um nicht nur für den

[1]) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **38**, 803 (1926); **40**, 167 (1927).

Strom, sondern auch für beliebige andere beobachtbare Äußerungen eines wellenmechanischen Systems „Erwartungswerte" zu berechnen.

Dasselbe gilt im Falle mehrerer Teilchen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das System der n Teilchen an einer Stelle des Konfigurationsraumes innerhalb des $3\,n$-dimensionalen Spielraumes $d\tau$ vorzufinden, gegeben durch

$$u u^* d\tau,$$

wo u von t und von den $3\,n$ Raum-Koordinaten $x_\alpha, \ldots$ abhängt. Wieder ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System irgendwo im Konfigurationsraum befindet, gleich Eins:

$$\int u\, u^*\, d\tau = 1. \tag{25}$$

Während so die quadratische und reelle Größe $u u^*$ bzw. bei Eigenfunktionen $\psi \psi^*$ als das physikalische Element der Wellenmechanik erscheint, ist ihr analytisches Element die lineare und im allgemeinen komplexe Größe

$$u \text{ bzw. } \psi$$

selbst. Sie ist durch die lineare Differentialgleichung der Wellenmechanik bestimmt und muß ermittelt werden, bevor man Wahrscheinlichkeits-Betrachtungen anstellen kann. Man nennt u oder ψ Wahrscheinlichkeits-Amplitude. Aus ihr wird die Wahrscheinlichkeit selbst wie eine optische Intensität als „Norm" der Amplitude berechnet und der Erwartungswert des Stromes wie ein optischer Energiestrom.

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie in der Theorie des elektromagnetischen Feldes: Die physikalischen Größen, die letzten Endes elektromagnetisch beobachtet werden, sind die Komponenten des Energie-Spannungs-Tensors, also zunächst quadratische Funktionen der Feldstärken. Einfache Differentialgleichungen, nämlich die Maxwellschen, gelten aber nicht für diese, sondern für ihre Linearfaktoren, die Feldstärken. Man kann die Feldstärken als mathematische Hilfsgrößen zur Berechnung der eigentlichen physikalischen energetisch-dynamischen Beziehungen auffassen[1]).

Im nächsten Kapitel werden wir die wellenmechanische Ladungswolke vergleichen mit den diskreten Kepler-Bahnen der älteren Theorie und werden erstere als statistisches Mittel der letzteren beschreiben. Allerdings ist dieses Mittel nicht in gewöhnlicher Weise zu nehmen. In der Wellenmechanik ergibt sich nämlich noch weit außerhalb des Gebietes der früheren Bahnen eine endliche, wenn auch kleine Ladungsdichte, also in Gebieten,

[1]) Ähnlich äußert sich Schrödinger in den S. 9 zitierten Vorträgen.

wo die gewöhnliche Statistik den Wert Null liefern würde. Es handelt sich also um eine neuartige Statistik, welche zwar verwandt, aber nicht identisch ist mit der gewöhnlichen Statistik der klassisch-mechanischen Bahnen.

Schließlich können wir mit Hilfe dieser Auffassungen unsere Behauptung von S. 12 begründen, daß in der Zeitabhängigkeit der Eigenfunktionen die de Brogliesche Definition der Schwingungszahl $h\nu = E$, Gl. (2. 7) nur bestimmt ist bis auf eine willkürliche Konstante, daß sie also beispielsweise ersetzt werden kann durch $h\nu = W = E - E_0$, Gl. (2. 27).

In der Tat hängen Strom und Dichte in Gl. (15) nur von der Schwingungszahl-Differenz des Anfangs- und Endzustandes ab, sind also von deren absoluter Normierung unabhängig. Daß die Wellenfunktionen einzeln genommen in ihrer Zeitabhängigkeit von der Wahl der Frequenz abhängen, ist ohne Bedeutung. Denn wir haben diese als Rechnungsgrößen anzusehen, die dazu dienen, die allein physikalisch beobachtbare Statistik der Elektronen (allgemeiner gesagt, der Partikeln) zu ermitteln.

§ 8

Matrix-Elemente der Koordinaten und Methode des Vektor-Potentials. Dipol- und Quadrupol-Strahlung

Wir haben im vorstehenden die Dichte-Verteilung ϱ in der Ladungswolke des Elektrons definiert und können von da aus mit Schrödinger das Moment dieser Verteilung in bezug auf die Koordinate q ($q = x, y, z$) berechnen. Zu dem Zwecke multiplizieren wir jedes Element $\varrho\, d\tau$ mit dem Hebelarm q und integrieren über alle $d\tau$. Es entsteht:

$$M = \int q \varrho\, d\tau. \tag{1}$$

Wir definieren auf diese Weise einen Vektor $\vec{M}$ mit den rechtwinkligen Komponenten M_x, M_y, M_z.

Mit e multipliziert, bedeutet M das elektrische Moment, z. B. für $q = x$ die x-Komponente des elektrischen Moments unserer Ladungsverteilung. Nun werden bekanntlich[1]) Größe und Polarisation der

[1]) Wir erinnern an Bd. I, S. 26, Gln. (1) bis (3). Für eine punktförmig konzentrierte Ladung ist $e \cdot x$ das elektrische Moment in der x-Richtung, also $e\ddot{x}$ die zweite Ableitung dieses Momentes nach der Zeit. Die dortige Gl. (2) besagt also

$$\mathfrak{S} = \frac{e^2}{4\pi c^3}\,\frac{\ddot{M}_\perp^2}{r^2}, \tag{I}$$

Ausstrahlung nach Heinrich Hertz elektrodynamisch berechnet durch die zweite zeitliche Ableitung des elektrischen Moments $e\ddot{M}$. Wir erhalten also aus (1) Aufschluß über die Lichtemission der Atome und Moleküle.

Ebenso wie bei der Dichte im vorigen Paragraphen werden wir nicht nur von dem Moment eines Zustandes, sondern von dem kombinierten Moment zweier Zustände, insbesondere zweier Eigenfunktionen sprechen. Wir deuten das an, indem wir schreiben, vgl. (7. 15):

$$M_{mn} = \int q\,\varrho_{mn}\,d\tau = \int q\,\psi_n\,\psi_m^*\,d\tau \cdot e^{-i(\omega_n - \omega_m)t}. \tag{2}$$

In der Regel werden wir für die hier eingeführte Größe M die abstrakte Bezeichnung „Matrixelement" bevorzugen vor der anschaulicheren Bezeichnung „elektrisches Moment". In der Tat ist diese Anschaulichkeit nur scheinbar und nur in dem Falle $n = m$ vorhanden, wo sich beide Funktionen ψ_n und ψ_m^* auf denselben Zustand beziehen. Der Grund für die Bezeichnung „Matrixelement" wird sich in Kap. III, § 4, ergeben.

Wir betrachten zunächst den einzelnen Zustand, indem wir $m = n$ setzen. Dichte ϱ und Moment M sind in diesem Falle zeitlich konstant und die Ausstrahlung (als zweite zeitliche Ableitung von M) wird Null. Die Eigenzustände (die stationären Bahnen der alten Theorie) sind frei von Ausstrahlung.

Sodann betrachten wir den Übergang $n \rightleftarrows m$. Dichte ϱ_{nm} und Moment M_{nm} sind dann periodisch variabel. Die Schwingungszahl des Momentes und daher auch die der Ausstrahlung wird nach (2):

$$\nu = \frac{\omega_n - \omega_m}{2\pi} = \frac{E_n - E_m}{h}. \tag{3}$$

Hier haben wir die Bohrsche Frequenz-Bedingung vor uns, welche somit (vgl. den Anfang von § 1) ebenso wie die Quanten-Bedingung in die Wellenmechanik eingeordnet erscheint. Es ist nicht unsere Meinung, daß wir in dieser Weise eine Ableitung der Frequenz-Bedingung, etwa auf klassischer Grundlage, gegeben haben. Denn wir haben sie im Grunde durch den de Broglieschen Ansatz (2. 9) bereits in unsere Annahme über die Zeitabhängigkeit des einzelnen Zustandes hineingesteckt. Aber es ist wichtig,

wo $M_\perp$ die Komponente von M senkrecht zur Richtung der Ausstrahlung $\mathfrak{S}$ ist; ebenso besagt Gl. (3) daselbst bezüglich der Gesamtstrahlung S (Überstreichung bedeutet Zeitmittel | | Übergang zum Betrage des Vektors):

$$S = \frac{2}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\cdot|\ddot{M}|^2. \tag{II}$$

In dieser Form gelten die Gln. (I) und (II) nicht nur für eine punktförmige, sondern auch für eine beliebig verteilte Ladung, wie sie im Text vorausgesetzt wird.

daß wir nun ein der klassischen Theorie nachgebildetes Rechenschema haben, um die Einzelheiten der Ausstrahlung, ihre Polarisation und Intensität, beurteilen zu können. Wir schließen nämlich aus (2):

Wenn M_{mn} für gewisse Zahlen n und m und für eine gewisse Koordinaten-Richtung, z. B. $q = x$, verschwindet, so haben wir eine Polarisations-Regel: Der Übergang $n \rightleftarrows m$ liefert keine Strahlung, die einer Schwingung in der x-Richtung entspricht.

Wenn M_{mn} bei gegebenem n, m für jedes $q = x, y, z$ verschwindet, so ist der Übergang $n \leftrightarrows m$ schlechtweg strahlungslos. Wir interpretieren dies dahin, daß er verboten ist[1]). Dies liefert uns eine Auswahlregel

Wenn M_{mn} von Null verschieden ist, so erhalten wir nach Anm. 1 von S. 56 aus M_{mn} ein Intensitäts-Maß für den betreffenden Übergang und die betreffende Polarisations-Richtung.

Zur genaueren Definition dieses Intensitäts-Maßes ist folgendes zu bemerken: Zum Übergang $n \rightleftarrows m$ gehört nicht nur das in (2) dargestellte Matrixelement, sondern auch das damit gleichberechtigte

$$M_{nm} = \int q\, \psi_m\, \psi_n^*\, d\tau \;\; e^{-i(\omega_m - \omega_n)t},$$

für das wir ersichtlich auch M_{mn}^* schreiben können. Es gilt also

$$M_{nm} = M_{mn}^* \quad \text{sowie} \quad |M_{nm}| = |M_{mn}|. \tag{4}$$

Wir können dies auch so ausdrücken, daß wir im Anschluß an Kap. III, § 5, sagen: Die M_{mn} bilden eine Hermitesche Matrix.

Das gesamte elektrische Moment des Übergangs werden wir daraufhin als reelle Größe folgendermaßen definieren:

$$M = M_{mn} + M_{nm} = \int q\, \psi_n\, \psi_m^*\, d\tau\, e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} + \text{Conj.} \tag{5}$$

Dieses M ist also nicht der reelle Teil, sondern das Doppelte des reellen Teiles von M_{mn}.

Gl. (5) gilt für den Übergang zwischen zwei verschiedenen Zuständen ψ_n, ψ_m. Handelt es sich um das elektrische Moment des einzelnen Zustandes, so gibt es nur ein zugehöriges Matrixelement M_{nn}, welches von vornherein reell ist und dargestellt wird durch:

$$M = M_{nn} = \int q\, \psi_n\, \psi_n^*\, d\tau. \tag{5a}$$

Aus (5) und (5a) folgt als Zeitmittel des Quadrats von M (man beachte, daß beim Quadrieren von (5) die Quadrate von M_{nm} und M_{mn} im Zeitmittel verschwinden, so daß nur das doppelte Produkt übrigbleibt):

$$\overline{M^2} = \begin{cases} 2\, M_{nm}\, M_{mn} = 2\,|M_{nm}|^2, \ldots, n \neq m, \\ M_{nn}^2 \ldots n = m. \end{cases} \tag{6}$$

[1]) Genauer gesagt, als „Dipolstrahlung“ verboten ist. Vgl. hierzu den Schluß dieses Paragraphen.

Da sich $\ddot{M}_{nm}$ von M_{nm} nur um den reellen Faktor $-(\omega_n - \omega_m)^2$ unterscheidet, haben wir gleichzeitig

$$(6a) \qquad |\ddot{M}|^2 = \begin{cases} 2(\omega_n - \omega_m)^4 |M_{nm}|^2 \ldots n \neq m, \\ 0 \ldots \text{für } n = m \text{ wegen } \omega_n = \omega_m. \end{cases}$$

Dies soll, nach dem in Anm. 1 von S. 56 Gesagten, die Präzisierung unseres oben bereits angedeuteten Intensitäts-Maßes für den Übergang $n \rightleftarrows m$ sein. Die zweite Zeile von (6a) entspricht dabei der schon betonten Tatsache, daß die Ausstrahlung im stationären Zustand $n = m$ verschwindet.

Auch bei der Betrachtung entarteter Zustände (Zustände von gleichem Eigenwert, also $\omega_n = \omega_m$, aber von verschiedenen Eigenfunktionen $\psi_n \neq \psi_m$) ist Gl. (5) zu übernehmen, also auch der Faktor 2 in der ersten Gl. (6) beizubehalten.

Im folgenden Paragraphen werden wir auf dem hier skizzierten Wege die Auswahlregeln für den Oscillator und Rotator ableiten, die sich dann im nächsten Kapitel auf die Serien- und Bandenspektren übertragen und das wichtigste Ordnungs-Prinzip für diese Spektren liefern werden; desgleichen werden wir die Intensitäten der nach den Auswahlregeln erlaubten Übergänge berechnen.

Wir haben bisher nur von Eigenfunktionen, also von Zuständen exponentieller Zeitabhängigkeit gesprochen. Unsere Definitionen übertragen sich von da aus auch auf Wellenfunktionen von allgemeiner Zeitabhängigkeit. Seien u und U zwei solche Funktionen, so definieren wir als elektrisches Moment des Überganges $u \rightleftarrows U$ nach (5)

$$(7) \qquad M = e \int q u U^* d\tau + \text{Conj.}$$

und als elektrisches Moment des Zustandes u selbst:

$$(7a) \qquad M = e \int q u u^* \, d\tau.$$

Eine empfehlenswerte Schreibweise des Matrixelements ist die von Dirac vorgeschlagene

$$(7b) \qquad (n_1, n_2, \ldots \mid q \mid m_1, m_2, \ldots).$$

n_1, n_2 sind Parameter (Quantenzahlen), die den einen Zustand ψ_n charakterisieren, $m_1, m_2, \ldots$ solche, die zum anderen Zustand ψ_m gehören. Statt q wird es bei einem Mehrelektronenproblem heißen $\sum q_\alpha$, wobei dann die Integration sich nicht wie bisher über den Raum von drei Dimensionen, sondern über den Konfigurationsraum von $3f$-Dimensionen (bei f Teilchen) erstrecken wird. Die Schreibweise (7b) empfiehlt sich besonders deshalb, weil man neben dem Matrixelement der Koordinate q auch das anderer Größen (Geschwindigkeit, Impuls usw.) benötigt, was sich in (7b) bequem zum

Ausdruck bringen läßt. Auch zu (7b) hat man den konjugierten Ausdruck hinzuzufügen. Wegen näherer Ausführungen vgl. Kap. III, § 4. —

Wir wollen jetzt die Methode der Matrixelemente verallgemeinern zu einer „Methode der elektrodynamischen Potentiale". Wir verweisen bezüglich der vierdimensionalen Definition dieser Potentiale auf Zusatz 5, Gln. (8) bis (10). Hier geben wir die übliche Darstellung für skalares und Vektor-Potential:

$$\varphi = \int \frac{\varrho}{r_{PQ}}\, d\tau, \quad \mathfrak{A} = \frac{1}{c}\int \frac{\varrho \mathfrak{v}}{r_{PQ}}\, d\tau. \tag{8}$$

In r_{PQ} bedeutet P den Aufpunkt mit den Koordinaten XYZ zur Beobachtungszeit T, Q den Integrationspunkt mit den Koordinaten xyz im „retardierten" Zeitpunkt

$$t' = T - \frac{r_{PQ}}{c}; \tag{9}$$

diese Retardierung besagt bekanntlich, daß sich die Wirkung von Q nach P mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt.

Aus (8) bestimmt sich das Feld $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ der Ausstrahlung durch Bildung der „vierdimensionalen Rotation", vgl. Zusatz 6, Gl. (12) und ff., oder dreidimensional geschrieben durch

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{A}}, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}; \tag{10}$$

hier beziehen sich die Differentiationen offenbar auf die Koordinaten $XYZT$ des Aufpunktes P.

In (8) setzen wir für die Dichte ϱ und die Stromdichte $\varrho\mathfrak{v}$ ihre wellenmechanischen Werte ϱ_{nm} und j_{nm} aus (7.15) ein, nämlich

$$\varrho_{mn} = \varrho e^{-2\pi i \nu t'}, \quad j_{mn} = \vec{j} e^{-2\pi i \nu t'}, \tag{10a}$$

ϱ und $\vec{j}$ bedeuten die zeitunabhängigen Bestandteile, z. B.[1] $\varrho = e\,\psi_n \psi_m^*$. In dem Zeitfaktor bedeutet ν die Schwingungszahl der Ausstrahlung beim Übergang $m \rightleftarrows n$, nämlich

$$\nu = \frac{W_n - W_m}{h}.$$

Die Einfachheit der Zeitabhängigkeit in den Gln. (10) bedingt eine Vereinfachung der wellenmechanischen Rechnungen mit Eigenfunktionen gegenüber den entsprechenden Rechnungen der klassischen Elektrodynamik, wo diese Zeitabhängigkeit im allgemeinen eine kompliziertere (nicht exponentielle) sein wird. Die Einfachheit wird noch dadurch vermehrt, daß wir uns

[1] Der Faktor e ist hinzuzufügen, weil ϱ in (8) die elektrische Dichte, nicht die Teilchen-Dichte bedeutet; ebenso bei j.

nur für einen unendlich fernen Aufpunkt $P(XYZ) \to \infty$ interessieren. Sei O ein innerhalb der Ladungswolke geeignet gewählter Anfangspunkt (z. B. der Kern beim Atom); der Abstand OP werde mit R, der Einheitsvektor in Richtung von OP mit $\mathfrak{n}$ bezeichnet, vgl. Fig. 7. Ferner sei der bei der Integration variable Abstand $\overrightarrow{OQ} = \mathfrak{r}$. Dann gilt nach Fig. 7:

$$r_{PQ} = R - (\mathfrak{r}\mathfrak{n}), \tag{11}$$

und daher nach (9)

$$\left\{\begin{aligned} t' &= T - \frac{R}{c} + \frac{1}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}).\\ e^{-2\pi i \nu t'} &= e^{2\pi i \nu\left(T - \frac{R}{c}\right)} \cdot e^{-\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})}. \end{aligned}\right. \tag{11a}$$

Beim Einsetzen von (10), (11), (11a) in (8) entsteht

$$\begin{Bmatrix}\varphi\\ \mathfrak{A}\end{Bmatrix} = \frac{e^{-2\pi i \nu\left(T - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \begin{Bmatrix}\varrho\\ \frac{\vec{j}}{c}\end{Bmatrix} e^{-\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})}\, d\tau + \text{Conj.} \tag{12}$$

Hier haben wir den Nenner r_{PQ} aus (8) direkt durch R ersetzt, weil bei Benutzung des genaueren Wertes (11) und bei Entwicklung nach negativen Potenzen von R das Zusatzglied $(\mathfrak{r}\mathfrak{n})$ nur Anlaß zu einem Gliede geben würde, das für $R \to \infty$ zu vernachlässigen ist. (Der Nenner ist im Gegensatz zu dem Exponenten „unempfindlich" gegen die Retardierung.) Ferner haben wir im Sinne der Gln (6), (6a) angedeutet, daß der konjugierte Ausdruck hinzuzufügen ist, der zur gleichen Ausstrahlungsfrequenz $\pm\, 2\pi\nu$ gehört. In der Tat müssen ja die elektrodynamischen Potentiale reelle Größen werden.

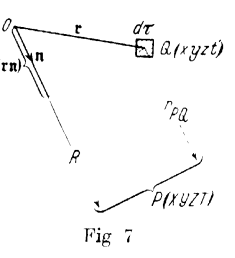


Fig 7

Jetzt unterscheiden wir zwei Fälle:

A. Die Ladungswolke ist in ihren Abmessungen klein gegenüber der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ der Ausstrahlung. Das ist der Fall im sichtbaren Spektrum $\lambda \sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm und bei diskreten Eigenwerten (die Ladungswolke hat dann, wie wir im nächsten Kapitel genauer aufzeigen werden, die Größenordnung der Atom-Dimensionen 10^{-8} cm).

B. Die Ladungswolke ist vergleichbar mit der Wellenlänge der Ausstrahlung. Das ist der Fall im Röntgen-Spektrum, $\lambda \sim 10^{-8}$ cm, und auch bei sichtbarem Licht dann, wenn beide Eigenwerte, zwischen denen der Übergang stattfindet, dem kontinuierlichen Spektrum angehören (die Ladungswolke ist im letzteren Falle viel ausgedehnter als bei diskreten Eigenwerten, vgl. wieder das folgende Kapitel).

Im Falle A wird der Exponentialfaktor unter dem Integralzeichen in (12) merklich gleich 1 (wegen $r/\lambda \lessapprox 1$). Wir erhalten dann aus (12):

$$\mathfrak{A} = \frac{e^{-2\pi i \nu \left(T - \frac{R}{c}\right)}}{R} \cdot \int \frac{\vec{j}}{c}\, d\tau + \text{Conj.} \tag{13}$$

Wie φ in diesem Grenzfall A anzunähern ist, werden wir unten besprechen. Hier wollen wir zeigen, daß sich $\mathfrak{A}$ auf unser früheres Matrixelement reduzieren läßt. Dabei stützen wir uns auf die Kontinuitätsgleichung (7. 8); sie lautet beim Einsetzen aus (10) und Fortheben der Zeitabhängigkeit

$$\operatorname{div} \vec{j} = 2\pi i \nu \varrho. \tag{14}$$

Durch Multiplikation mit x und Integration über $d\tau$ entsteht

$$\int x \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) d\tau = 2\pi i \nu \int \varrho\, x\, d\tau. \tag{15}$$

Das erste Glied links geht bei partieller Integration über in

$$-\int j_x\, d\tau + \int x j_x\, dy\, dz = -\int j_x d\tau, \tag{15a}$$

da sich das Doppelintegral links auf das Unendlich-Ferne bezieht und in unserem Falle A sicher verschwindet. Ebenso verschwinden die Doppelintegrale, die aus dem zweiten und dritten Gliede der Divergenz bei Ausführung der Integration nach y und z hervorgehen:

$$\int x j_y\, dx\, dz, \quad \int x j_z\, dy\, dx.$$

Gl. (15) vereinfacht sich daraufhin zu

$$\int j_x\, d\tau = -2\pi i \nu \int \varrho\, x\, d\tau$$

oder allgemeiner, mit $q = x, y, z$:

$$\int \vec{j}\, d\tau = -2\pi i \nu \int \varrho\, \vec{q}\, d\tau. \tag{16}$$

Dies setzen wir in (13) ein und ziehen ϱ mit dem Zeitfaktor $e^{-2\pi i \nu T}$ zusammen zu dem ϱ_{mn} der Gl. (2), wobei das dortige t jetzt durch die Zeit T im Aufpunkt ersetzt ist. Indem wir die Definition von M_{mn} aus Gl. (2) benutzen, erhalten wir

$$\mathfrak{A} = -\frac{2\pi i \nu}{c}\, e\, M_{mn} \cdot \frac{e^{2\pi i \nu \frac{R}{c}}}{R} + \text{Conj}, \tag{17}$$

wofür wir wegen der Zeitabhängigkeit von M_{mn} auch schreiben können

$$\mathfrak{A} = \frac{e}{c}\, \dot{M}_{mn} \frac{e^{2\pi i \nu \frac{R}{c}}}{R} + \text{Conj.} \tag{17a}$$

Bilden wir aus (17a) und der entsprechenden Gleichung für φ (s. unten) die Feldstärken $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ durch Differentiation nach den Koordinaten $XYZT$, (Gl. (10)), so erhalten wir bei abermaliger Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit von M_{mn} Ausdrücke, die mit $\ddot{M}_{mn}$ proportional sind. Die Gln. (I) und (II) aus Anm. 1 von S. 56 werden dadurch vom wellenmechanischen Standpunkt bestätigt. Hiermit ist der Zusammenhang zwischen der Methode der elektrodynamischen Potentiale und des Matrixelementes aufgezeigt. Wie wir sehen, beruht er auf der Kontinuitätsgleichung der elektrischen Ladung und besteht nur zu recht, wenn wir den Retardierungs-Faktor in den Integralen (12) gleich 1 setzen dürfen (Fall A).

Im Falle B darf der „Retardierungs-Faktor" $\exp\left\{-\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})\right\}$ in (12) natürlich nicht gleich 1 gesetzt werden; er kann aber bei der Differentiation nach den Koordinaten XYZ des (unendlich fernen) Aufpunktes als konstant behandelt werden, trotzdem $\mathfrak{n}$, vgl. Fig. 7, die Bedeutung hat

$$\mathfrak{n} = \left(\frac{X}{R}, \frac{Y}{R}, \frac{Z}{R}\right);$$

In der Tat würde sich bei der Differentiation des Retardierungsfaktors eine zusätzliche Größenordnung R^{-1} ergeben, die zu vernachlässigen ist. Ebenso darf der Nenner $1/R$ bei der Differentiation nach XYZ als konstant behandelt werden, vgl. die frühere Bemerkung bei Gl. (12).

Hiernach haben wir, um das Feld $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ nach (10) zu erhalten, in (12) nur den außerhalb des Integralzeichens stehenden Faktor $\exp\{-2\pi i\nu(T - R/c)\}$ zu differentiieren. Wir finden so

$$(18)\quad \begin{matrix}\mathfrak{E}\\ \mathfrak{H}\end{matrix}\Bigg\} = -\frac{2\pi i\nu}{c}\,\frac{e^{-2\pi i\nu(T-R/c)}}{R}\int\left\{\begin{matrix}\varrho\,\mathfrak{n} - \frac{\vec{\jmath}}{c}\\ \left[\frac{\vec{\jmath}}{c}\,\mathfrak{n}\right]\end{matrix}\right\} e^{\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})}\,d\tau + \text{Conj.}$$

Wie man leicht nachrechnet, entsprechen im Ausdruck für $\mathfrak{E}$ die Glieder mit ϱ bzw. $\jmath$ den Gliedern $-\operatorname{grad}\varphi$ bzw. $-\dot{\mathfrak{A}}/c$ in (10). In Zusatz 5 werden wir auf diese Rechnung nochmals unter allgemeinerem Gesichtspunkt zurückkommen.

Wir wollen von hieraus zunächst zeigen, daß das durch (18) dargestellte Feld die vom Hertzschen Dipol her bekannten Eigenschaften besitzt

$$(19\,\text{a})\quad \mathfrak{H} = [\mathfrak{n}\mathfrak{E}], \qquad (19\,\text{b})\quad (\mathfrak{n}\mathfrak{E}) = 0,$$

daß also $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ und $\mathfrak{n}$ wechselweise aufeinander senkrecht stehen und daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ von gleicher Größe sind. Zum Beweise von (19a) brauchen wir nur

die Darstellung von $\mathfrak{E}$ in (18) unter dem Integralzeichen vektoriell mit $\mathfrak{n}$ zu multiplizieren; dabei fällt das Glied mit ϱ wegen $[\mathfrak{n}\mathfrak{n}] = 0$ fort und es entsteht direkt die Darstellung (18) von $\mathfrak{H}$. Zum Beweise von (19b) müssen wir uns auf die Kontinuitätsgleichung (14) stützen. Multiplizieren wir diese mit $\exp[-2\pi i\nu(\mathfrak{r}\mathfrak{n})/c]$ und integrieren nach $d\tau$, so entsteht bei der zu (15), (15a) analogen partiellen Integration:

$$\int \operatorname{div} \vec{\jmath}\, e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})}\, d\tau = \frac{2\pi i\nu}{c} \int (\vec{\jmath}\,\mathfrak{n})\, e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})}\, d\tau.$$

Damit folgt aus (14)

$$\int \left\{\frac{1}{c}(\vec{\jmath}\,\mathfrak{n}) - \varrho\right\} e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})}\, d\tau = 0. \tag{20}$$

Dasselbe Integral tritt aber auf, wenn wir die erste Gl. (18) unter dem Integralzeichen skalar mit $\mathfrak{n}$ multiplizieren. Gl. (19b) ist damit bewiesen

Wir benutzen Gl. (20), um den Ausdruck (18) für $\mathfrak{E}$ zu vereinfachen. Wir brauchen nur (20) unter dem Integralzeichen mit dem Vektor $\mathfrak{n}$ zu multiplizieren, um zu sehen, daß das Glied $\varrho\mathfrak{n}$ in (18) ersetzt werden kann durch

$$\frac{1}{c}(\vec{\jmath}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}.$$

Die $\{\}$ in (18) geht dabei über in

$$-\frac{1}{c}\left\{\vec{\jmath} - (\vec{\jmath}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}\right\} = -\frac{1}{c}\vec{\jmath}_{\perp}. \tag{20a}$$

Hier bedeutet $\vec{\jmath}_{\perp}$ den zu $\mathfrak{n}$ senkrechten Bestandteil des Stromvektors, da ja der in (20a) abgezogene Vektor $(\vec{\jmath}\mathfrak{n})\mathfrak{n}$ gleich dem zu $\mathfrak{n}$ parallelen Bestandteil von $\vec{\jmath}$ ist. Hiernach und nach (19a) können wir statt (18) einfacher schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \frac{2\pi i\nu}{c^2}\frac{e^{-2\pi i\nu(T-R/c)}}{R}\int \vec{\jmath}_{\perp}\, e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})}\, d\tau + \text{Conj.} \\ \mathfrak{H} &= [\mathfrak{n}\mathfrak{E}], \quad |\mathfrak{H}| = |\mathfrak{E}|. \end{aligned}\right. \tag{21}$$

Wir wollen den Komplex von Strahlungen, der in dieser Darstellung enthalten ist, genauer analysieren. Dazu entwickeln wir den Retardierungsfaktor in eine Reihe:

$$e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n})} = 1 - \frac{2\pi i\nu}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{n}) + \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi i\nu}{c}\right)^2(\mathfrak{r}\mathfrak{n})^2 + \cdots \tag{22}$$

Das **erste** Glied entspricht ersichtlich unserem früheren Fall A. Wir nennen diesen Teil im Anschluß an **Hertz** die **Dipolstrahlung**. (Mit

Rücksicht auf die folgenden Benennungen „Quadrupol-“ und „Multipol-Strahlung“ sollten wir statt dessen besser sagen „Bipolstrahlung“.) Das zweite Glied liefert einen Strahlungs-Komplex, der sich in eine elektrische Quadrupol-Strahlung und eine magnetische Dipol-Strahlung zerlegt. Das dritte Glied gibt Anlaß zu einer Strahlung, die als Bestandteil eine elektrische Oktupol-Strahlung enthält. Allgemein sprechen wir von einer Multipol-Strahlung oder einer 2^n-Strahlung; n bezeichnet dabei die Potenz, in der der Koordinatenvektor $\mathfrak{r}$ des Integrationspunktes unter dem Integralzeichen vorkommt, wobei $n-1$ Faktoren $(\mathfrak{r}\mathfrak{n})$ von der Entwicklung (22) herrühren und ein Faktor $\mathfrak{r}$ in der Bildung von $j_\perp$, Gl. (21), steckt.

Wir werden in Zusatz 5 auf die für die Astrophysik außerordentlich wichtige Quadrupol-Strahlung in ihrem Zusammenhang mit Dipol- und Multipol-Strahlung näher eingehen und dort auch die Bedingungen entwickeln, unter denen sie im Laboratorium beobachtet werden kann. Allgemein gesprochen ist die Quadrupol-Strahlung gegenüber der Dipol-Strahlung sehr schwach (Größen-Unterschied 10^{-6}). Daß man überhaupt die Quadrupol-Strahlung wahrnehmen kann, liegt an der allgemeinen Auswahlregel: Linien, die als Dipol-Strahlung verboten sind, sind als Quadrupol-Strahlung erlaubt und umgekehrt. In historischer Hinsicht seien schon hier die Namen der beiden Begründer dieses ganzen Gebietes genannt: J. S. Bowen, der die Nebulium-Linien und die Polarlicht-Linie als verbotene Übergänge im Sauerstoff-Spektrum erkannt hat (verboten im Sinne der Dipol-Strahlung), und A. Rubinowicz, der die Theorie der Multipol-Strahlungen systematisch entwickelt, die Auswahlregeln und Intensitäten der Quadrupol-Strahlung festgestellt und (für die experimentelle Deutung das Wichtigste) ihren Zeeman-Effekt vorhergesagt hat. –

Wir gehen schließlich nochmals zur Dipol-Strahlung zurück, um einem möglichen Mißverständnis entgegenzutreten. Wir charakterisierten den Fall A dadurch, daß wir den Retardierungs-Faktor vernachlässigten, und kamen so zu Gl. (13) für das Vektorpotential $\mathfrak{A}$. Würden wir ebenso bei dem skalaren Potential φ verfahren, so entstünde in dem zu (13) analogen Ausdruck das Integral

3)
$$\int \varrho \, d\tau = \int \psi_n \psi_m^* \, d\tau = 0$$

(Orthogonalität). Wir hätten also $\varphi = 0$ und nach (10)

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{A}}.$$

Daraus würde statt (21) eine Darstellung für $\mathfrak{E}$ folgen, in der j an Stelle von $j_\perp$ stände. Daß dies Ergebnis falsch sein muß, folgt schon daraus, daß

es der Bedingung (19 b) — Transversalität von $\mathfrak{E}$ — widerspricht. Vielmehr hat man so zu verfahren, daß man die Entwicklung (22) für die Zwecke der Dipolstrahlung jeweils mit dem ersten nicht verschwindenden Gliede [im Falle von φ dem zweiten Gliede von (22)] abbricht. Man erhält dann

$$(24) \qquad -\frac{2\pi i\nu}{c}\int \varrho\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\,d\tau.$$

Dieser Ausdruck ist von derselben Größenordnung wie das Integral für $\mathfrak{A}$, welches durch Beibehaltung nur des ersten Gliedes von (22) entstanden war. Wir schließen daraus, daß es fehlerhaft ist, bei Berechnung der Dipol-Strahlung die Retardierung schon im Potential zu streichen und dementsprechend $\varphi = 0$ zu setzen. Vielmehr darf dies erst in den auf Grund von (22) entwickelten Feldstärken geschehen.

§ 9

Normierung, Orthogonalität und Matrixelemente beim Oscillator und Rotator

A. Der lineare Oscillator

Die Eigenfunktionen schreiben wir im Anschluß an (5. 17):

$$(1) \qquad \begin{cases} \psi_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} N H_n(\xi), \quad \xi = \sqrt{\alpha}\, x, \quad \alpha = \dfrac{m\,\omega_0}{h}, \\[2ex] H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \dfrac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}, \quad \omega_0 = \sqrt{\dfrac{k}{m}} = \text{Eigenfrequenz.} \end{cases}$$

Hier haben wir rechts in ψ_n einen (reellen) Normierungsfaktor N hinzugefügt, den wir einführen müssen, um ψ_n auf 1 normieren zu können. Von der Hinzufügung eines Phasenfaktors $e^{i\gamma}$, vgl. (7. 11 a), haben wir abgesehen.

Gl. (7. 13) verlangt nun (das dreidimensionale $d\tau$ ist durch das eindimensionale $dx = d\xi/\sqrt{\alpha}$ zu ersetzen):

$$(2) \qquad N^2 X = \sqrt{\alpha}, \qquad X = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\, d\xi.$$

Um X zu bestimmen, setzt man in (2) für einen der beiden Faktoren H die Darstellung (1) ein; so entsteht:

$$X = (-1)^n \int \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} H_n(\xi)\, d\xi,$$

und durch n-malige partielle Integration — man beachte das Verschwinden aller Ableitungen von $e^{-\xi^2}$ an den Grenzen $\xi = \pm\infty$:

$$X = \int e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n}{d\xi^n} d\xi.$$

Schreibt man vorubergehend

$$H_n(\xi) = a_n \xi^n + \cdots,$$

so wird

$$X = a_n n! \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = a_n n! \sqrt{\pi}.$$

Die konventionelle Normierung der Hermiteschen Polynome H_n bestand nach (5. 12) darin, daß man machte:

$$a_n = 2^n; \tag{3}$$

also wird $X = 2^n \cdot n! \sqrt{\pi}$ und nach (2):

$$N^2 = \frac{1}{2^n \cdot n!} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}, \tag{4}$$

woraus man noch schließt:

$$\frac{N_n}{N_{n+1}} = \sqrt{2(n+1)}. \tag{4a}$$

Soviel uber die Normierung des Oscillators. Die Orthogonalitätsbedingung andererseits lautet in den ψ geschrieben:

$$\int \psi_n \psi_m \, d\xi = 0; \tag{5}$$

sie sagt nach (1) uber die Polynome H folgendes aus:

$$\int e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) \, d\xi = 0, \quad n \neq m. \tag{5a}$$

Man konnte auch diese Gleichung unschwer aus der Darstellung der H in (1) durch partielle Integration beweisen. Lehrreicher ist es indessen, sie, wie wir es taten, als unmittelbare Folge der Orthogonalität der zugehorigen Oscillator-Eigenfunktionen ψ zu erkennen.

Wir kommen zu den Matrixelementen des linearen Oscillators. Wir setzen in (8. 2) $q = x$, unterdrucken den Zeitfaktor und nennen den Raumfaktor x_{nm}. Mit Rucksicht darauf, daß die ψ reell sind, schreiben wir:

$$x_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \, \psi_n \psi_m \, dx. \tag{6}$$

Benutzen wir statt x die dimensionslose Koordinate ξ aus (1), so haben wir auch

$$\alpha x_{nm} = \xi_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi \, \psi_n(\xi) \, \psi_m(\xi) \, d\xi. \tag{7}$$

Wir zeigen, daß ξ_{nm} nur dann von Null verschieden ist, wenn $m = n \pm 1$ ist.

Wir nehmen zunächst an $n < m$. Indem wir für ψ_n und ψ_m ihre Darstellung aus (1) einsetzen, schreiben wir statt (7):

$$\xi_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{n+1} H_m e^{-\xi^2} d\xi. \tag{8}$$

Hier ist gesetzt:

$$G_{n+1}(\xi) = N_n N_m \xi H_n(\xi). \tag{8a}$$

G_{n+1} ist also ein Polynom $(n+1)$-ten Grades. Wir können aber jedes Polynom $(n+1)$-ten Grades, ebensogut wie aus den aufeinanderfolgenden Potenzen $\xi^0, \xi^1, \ldots, \xi^{n+1}$ auch zusammensetzen aus den aufeinanderfolgenden Polynomen H. Wir schreiben also

$$G_{n+1}(\xi) = \sum_0^{n+1} c_\nu H_\nu(\xi). \tag{9}$$

Die Koeffizienten c_ν sind daraus zu entnehmen, daß man rechts und links alle Potenzen, mit ξ^{n+1} beginnend bis ξ^0, einander gleichsetzt. Die Koeffizienten c_ν können teilweise verschwinden (z. B. werden in unserem Falle, wenn n gerade ist, alle c_ν mit geradem ν gleich Null); aber sicher ist $c_{n+1} \neq 0$. Wir setzen die Darstellung (9) in (8) ein und erhalten:

$$\xi_{nm} = \sum_0^{n+1} c_\nu \int_{-\infty}^{+\infty} H_\nu H_m e^{-\xi^2} d\xi. \tag{10}$$

Nach der Orthogonalitäts-Bedingung (5a) verschwindet aber wegen der Annahme $n < m$ jedes Glied dieser Reihe, mit eventueller Ausnahme des letzten, falls nämlich

$$m = n + 1 \tag{11}$$

ist. In diesem Falle haben wir nach der Bedeutung von N in (2)

$$\xi_{n,n+1} = \frac{c_{n+1}\sqrt{\alpha}}{N_{n+1}^2}. \tag{12}$$

Der umgekehrte Fall

$$m < n$$

ist durch Vertauschung von m und n zu erledigen. Statt (11) findet man so als Bedingung für das Nicht-Verschwinden von ξ_{nm}

$$n = m + 1, \quad \text{also} \quad m = n - 1,$$

und statt (12)

$$\xi_{n,n-1} = \frac{c_n\sqrt{\alpha}}{N_n^2}. \tag{12a}$$

Es bleibt nur noch der triviale Fall

$$m = n,$$

wo

(12b)
$$\xi_{nn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi \, \psi_n^2 \, d\xi = 0$$

wird, weil ψ_n^2 gerade, also $\xi \psi_n^2$ ungerade in ξ ist.

Damit haben wir die Auswahlregel für den harmonischen Oscillator bewiesen. Mit Rücksicht auf S. 58 können wir sagen: Alle Übergänge $n \to m$ sind verboten mit Ausnahme von $n \to n \pm 1$.

Die Polarisationsfrage andererseits wird für den Oscillator trivial, da es nur eine Schwingungsrichtung (die x-Richtung) gibt. Wir gehen daher sogleich zu der Intensitätsfrage über. Dazu berechnen wir den Koeffizienten c_{n+1} in (12). Den Koeffizient der höchsten Potenz ξ^n in H_n nannten wir a_n. Der Koeffizient der höchsten Potenz ξ^{n+1} von G_{n+1} ist dann nach (8a) mit $m = n + 1$:

$$N_n N_{n+1} a_n.$$

Daraufhin zeigt der Vergleich der beiderseitigen Potenzen ξ^{n+1} in (9) sofort:

$$N_n N_{n+1} a_n = c_{n+1} a_{n+1}.$$

Daraus folgt wegen (3):

(14)
$$c_{n+1} = \frac{1}{2} N_n N_{n+1}.$$

Infolgedessen nach (12) und (4a):

(15)
$$\xi_{n,\,n+1} = \frac{\sqrt{\alpha}}{2} \frac{N_n}{N_{n+1}} = \sqrt{\frac{\alpha}{2}(n+1)}.$$

Wir gehen auf unser ursprüngliches Matrixelement $x_{n,\,n+1}$ in (7) zurück und haben nach (7) und (1):

(16)
$$x_{n,\,n+1} = \frac{1}{\alpha} \xi_{n,\,n+1} = \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} = \sqrt{\frac{(n+1)h}{2 m \omega_0}}.$$

Ebenso gilt natürlich (Vertauschung von n mit $n-1$):

(16a)
$$x_{n-1,\,n} = x_{n,\,n-1} = \sqrt{\frac{n h}{2 m \omega_0}}.$$

Diese Formeln haben eine historische Rolle gespielt beim Vergleich der wellenmechanischen Methode von Schrödinger mit der ursprünglichen Matrizen-Methode von Heisenberg, vgl. Kap. III, § 5.

Nehmen wir noch die Zeit-Abhängigkeit des Matrixelements hinzu, so können wir nach (8. 2) schreiben:

(17)
$$M_{n,\,n\pm 1} = x_{n,\,n\pm 1} \, e^{-i(\omega_n - \omega_{n\pm 1})t}.$$

Es ist aber nach (5. 10):

$$\omega_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_0, \quad \omega_n \pm \omega_{n+1} = \mp \omega_0.$$

Somit wegen (16) und (17):

(18) $$|\ddot{M}_{n,\, n+1}|^2 = \frac{(n+1)\, h\, \omega_0^3}{2\, m},$$

und entsprechend wegen (16a) und (17):

(18a) $$|\ddot{M}_{n,\, n-1}|^2 = \frac{n\, h\, \omega_0^3}{2\, m}.$$

Diese Ausdrücke bestimmen nach Anm. 1 von S. 56 die Intensität der Emission bei den beiden spontanen Übergängen

$$n + 1 \rightarrow n \quad \text{und} \quad n \rightarrow n - 1.$$

B. Der Rotator im Raum

Seine unabhängigen Koordinaten sind ϑ und φ; durch sie drücken sich die rechtwinkligen Koordinaten des rotierenden Massenpunktes — wir wollen sie ξ, η, ζ nennen und sogleich komplex zusammenfassen — folgendermaßen aus:

(19) $$\xi + \jmath\eta = a \sin\vartheta\, e^{\jmath\varphi}, \quad \zeta = a\cos\vartheta.$$

Wir haben $\jmath$ für $\pm i$ geschrieben, um das hier auftretende unbestimmte Vorzeichen von einem später vorkommenden zu sondern. Die Eigenfunktionen[1]) sind nach (5. 20):

(20) $$\psi_{lm} = N\, P_l^m(\cos\vartheta) \cdot e^{\imath m \varphi}.$$

Wir bestimmen den hier hinzugefügten Normierungsfaktor N nach (7. 13). Dabei haben wir statt über den Raum über die Oberfläche der Einheitskugel zu integrieren, also statt $d\tau$ zu schreiben:

$$d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Wir erhalten so:

(21) $$N^2 \int [P_l^m(\cos\vartheta)]^2\, d\omega = 1.$$

Es ist bequem N zu spalten in einen Faktor N_l, der sich auf ϑ und die zugehörige Quantenzahl l bezieht, und einen zweiten Faktor N_m, der zu φ und der zugeordneten Quantenzahl m gehört:

(22) $$N = N_l N_m.$$

---

[1]) Wir haben hier den unteren Index l statt wie in (5. 20) j geschrieben, weil wir hier in erster Linie an die spätere Anwendung auf das Kepler-Problem denken (l = „azimutale“ Quantenzahl, m = „magnetische“ Quantenzahl).

Für N_m erhält man unmittelbar, da die φ-Abhängigkeit bei der Bildung von $\psi\psi^*$ herausgefallen ist:

$$(23) \qquad 2\pi N_m^2 = 1, \quad N_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,.$$

Für N_l ergibt sich aus (21), wenn man $\cos\vartheta = x$ setzt, P_l^m durch Gl. (3.16b) darstellt und ähnlich verfährt wie vorher beim Oscillator:

$$(24) \qquad \frac{1}{N_l^2} = \int\limits_{-1}^{+1} G(x)\,\frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{d\,x^{l+m}}\,d\,x.$$

Die hier eingeführte Abkürzung G hat die Bedeutung

$$G = \frac{(1-x^2)^m}{2^{2l}\,l!\,l!}\,\frac{d^{l+m}}{d\,x^{l+m}}\,(x^2-1)^l.$$

Die höchste Potenz von x in G ist x^{l+m}. Ihr Koeffizient berechnet sich zu

$$(25) \qquad a = (-1)^m\,\frac{2l(2l-1)\ldots(l-m+1)}{2^{2l}\,l!\,l!} = \frac{(-1)^m\,(2l)!}{2^{2l}\,l!\,l!\,(l-m)!}\,.$$

Durch fortgesetzte partielle Integration entsteht aus (24) (die vorhandenen Faktoren $1 \pm x$ reichen gerade aus, um das Verschwinden der Glieder ohne Integralzeichen zu sichern):

$$(26) \qquad \frac{1}{N_l^2} = (-1)^{l+m}\,(l+m)!\,a\int\limits_{-1}^{+1}(x^2-1)^l\,d\,x.$$

Das hier noch zu berechnende Integral nennen wir q_l. Wir leiten dafür eine Rekursionsformel ab. Es gilt nämlich:

$$q_l = \int\limits_{-1}^{+1}(x^2-1)^l\,d\,x = \int\limits_{-1}^{+1}(x^2-1)^{l-1}\,x^2\,d\,x - \int\limits_{-1}^{+1}(x^2-1)^{l-1}\,d\,x$$

$$= \frac{1}{2l}\int\limits_{-1}^{+1} x\,\frac{d}{d\,x}\,(x^2-1)^l\,d\,x - q_{l-1} = -\frac{1}{2l}\,q_l - q_{l-1}.$$

Daraus folgt:

$$(27) \qquad q_l = -\frac{2l}{2l+1}\cdot q_{l-1}.$$

Man berechnet unmittelbar für $l = 0$:

$$(28) \qquad q_0 = 2.$$

Hieraus und aus der Rekursionsformel (27) ergibt sich dann:

$$(29)\quad \begin{cases} q_l = (-1)^l \dfrac{2l(2l-2)(2l-4)\ldots 2}{(2l+1)(2l-1)(2l-3)\ldots 3}\cdot 2 \\ \quad = (-1)^l 2\cdot \dfrac{(2^l\, l!)^2}{(2l+1)!}. \end{cases}$$

Indem man die Gln. (25), (26) und (29) zusammennimmt, folgt schließlich

$$(30)\qquad \frac{1}{N_l^2} = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!};$$

insbesondere ergibt sich für $m = 0$ die aus der Theorie der gewöhnlichen Legendreschen Kugelfunktionen wohlbekannte Formel:

$$(30\,\mathrm{a})\qquad \frac{1}{N_l^2} = \frac{2}{2l+1}.$$

Der gesamte Normierungsfaktor N wird nach Gln. (22), (23) und (30) gegeben durch

$$(31)\qquad \frac{1}{N^2} = \frac{4\pi}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}.$$

Wir heben hervor, daß diese Formel ebenso wie die Darstellung (3. 16 b), aus der sie abgeleitet ist, nicht nur für positive, sondern auch für negative m Gültigkeit hat. In der gewöhnlichen Schreibweise, wo man nur mit positivem m rechnet und in (20) statt $e^{im\varphi}$ schreiben müßte $e^{\pm im\varphi}$, würde Gl. (31) nur für positive m benutzt werden dürfen. Daß wir hier eine einheitliche Formel für $m \gtrless 0$ erhalten, ist sehr bequem und hat seinen Grund darin, daß unser P_l^m für $m < 0$ verschieden ist von $P_l^{|m|}$, nämlich um den Faktor (3. 16 d)

$$C_{lm} = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!}.$$

Sodann wollen wir zusehen, was unsere allgemeine Orthogonalitäts-Bedingung über Kugelfunktionen auszusagen hat. Die beiden Eigenfunktionen seien

$$\psi_{lm} \quad \text{und} \quad \psi_{l'm'}.$$

Sofern $m \neq m'$ ist, sagt sie offenbar gar nichts aus, da sie wegen

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi = 0$$

übergeht in $0 = 0$. Wir nehmen also $m' = m$ und schließen auf:

$$(32)\qquad \int_{-1}^{+1} P_l^m(x)\, P_{l'}^m(x)\, dx = 0, \quad l \neq l'.$$

Wieder sei ausdrücklich betont, daß wir diese Orthogonalitäts-Eigenschaft der Kugelfunktionen (der Legendreschen sowohl wie der zugeordneten) hier nicht durch besondere Rechnungen zu beweisen brauchten, sondern daß sie aus dem allgemeinen Satz über die Orthogonalität der Eigenfunktionen von selbst folgte.

Wir gehen über zur Berechnung der Matrixelemente unserer rechtwinkligen Koordinaten (19). Indem wir den Übergang $l'm' \to lm$ betrachten, müßten wir diese jetzt konsequenterweise mit vier Indizes schreiben:

$$(33)\quad \begin{cases} \zeta_{lm\,l'm'} = \int \zeta\, \psi_{lm}\, \psi^*_{l'm'}\, d\omega, \quad d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi, \\ (\xi + j\eta)_{lm,\,l'm'} = \int (\xi + i\eta)\, \psi_{lm}\, \psi^*_{l'm'}\, d\omega. \end{cases}$$

Wir zeigen aber, daß die Elemente in der ersten bzw. der zweiten Zeile nur dann von Null verschieden sind, wenn

$$(34)\qquad m' = m \quad \text{bzw.} \quad m' = m \pm 1,$$

so daß wir nach Einsetzen des betreffenden Wertes von m' die Schreibweise abkürzen können in

$$(34\text{a})\qquad \zeta_{ll'} \ldots (m' = m) \quad \text{und} \quad (\xi + j\eta)_{ll'} \ldots (m' = m \pm 1),$$

wobei den beiden Vorzeichen von j die beiden Werte $m' = m \pm 1$ in bestimmter Weise, Gl. (34b), zugeordnet werden können.

Der Beweis von (33) liegt darin, daß die Matrixelemente für ζ bzw. $\xi + j\eta$ folgende nach φ genommenen Integrale enthalten:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi \quad \text{bzw.} \quad \int_0^{2\pi} e^{j\varphi}\, e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi.$$

Sie verschwinden nur dann nicht und sind gleich 2π, wenn

$$m - m' = 0$$

bzw.

$$j + i(m - m') = 0,$$

d. h.

$$(34\text{b})\qquad \begin{cases} j = +i, & m' - m = +1, \\ j = -i, & m' - m = -1, \end{cases}$$

womit die „Auswahlregel" (34) bewiesen ist. Sie besagt: Es sind nur solche Übergänge möglich, bei denen die „magnetische" Quantenzahl entweder ungeändert bleibt oder um ± 1 springt.

Wir haben damit aber gleichzeitig eine „Polarisationsregel" gewonnen: Der Fall $m' = m$ entspricht einer Schwingung parallel zur ζ-Achse (einem variablen elektrischen Moment M von dieser Richtung), der Fall $m' = m \pm 1$ bedeutet eine zirkulare, rechts oder links polarisierte Schwin-

gung in der ξ, η-Ebene (entsprechend einem nur der Richtung, nicht der Größe nach veränderlichen elektrischen Moment in dieser Ebene). Dabei ist zu bemerken, daß die ζ-Achse empirisch nur dann von anderen Richtungen zu unterscheiden ist, wenn sie physikalisch, z. B. durch ein Magnetfeld, ausgezeichnet ist. Unsere Polarisationsregel kommt daher nicht beim gewöhnlichen Kepler-Problem, wohl aber unmittelbar bei dessen Zeeman-Effekt zur Geltung, vgl. Kap. II, § 7, desgleichen beim Zeeman-Effekt der Bandenspektren.

Wir kommen zur Auswahlregel der l und zeigen, daß diese lautet:

$$l' = l \pm 1. \tag{35}$$

Dazu müssen wir die Größen $\zeta_{l,l'}$ und $(\xi + i\eta)_{l,l'}$ betrachten.

Indem wir die Integrale nach φ durch 2π ersetzen und die Auswahlregel (24) für φ berücksichtigen, erhalten wir nach (19), (20) und (22):

$$\zeta_{ll'} = 2\pi a N_{lm} N_{l'm} J, \quad (\xi \pm i\eta)_{ll'} = 2\pi a N_{lm} N_{l',m\mp 1} K, \tag{36}$$

$$\left\{\begin{aligned} J &= \int_0^\pi \cos\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta)\, P_{l'}^m(\cos\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta, \\ K &= \int_0^\pi \sin\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{m\pm 1}(\cos\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta. \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Wir könnten diese Integrale ebenso ausrechnen, wie das entsprechende Integral (8) beim Oscillator, nämlich durch Vergleichung des Grades der in (37) auftretenden Polynome von $x = \cos\vartheta$. Wir ziehen es aber vor, uns auf eine kürzere, wenn auch weniger elementare und etwas künstliche Methode zu berufen, die in Zusatz 6 beschrieben werden wird. Sie zeigt direkt, daß $J = K = 0$ wird, es sei denn, daß $l' = l \pm 1$. Hiermit ist unsere Auswahlregel (35) bewiesen. Die Werte von J und K im Falle $l' = l \pm 1$ sind in den Gln. (11) und (12) von Zusatz 6 entwickelt. Aus ihnen folgen die Matrixelemente von ζ und $\xi \pm i\eta$ auf Grund der obigen Gln. (36). Wir entnehmen sie für den Übergang $l \rightleftarrows l - 1$ den Gln. (13) und (14) in Zusatz 6:

$$\left\{\begin{aligned} \zeta_{l,l-1} &= a\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} \ldots (m' = m), \\ (\xi + i\eta)_{l,l-1} &= -a\sqrt{\frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} \ldots (m' = m+1), \\ (\xi - i\eta)_{l,l-1} &= a\sqrt{\frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}} \ldots (m' = m-1). \end{aligned}\right. \tag{38}$$

Dieselben Ausdrücke gelten für den Übergang $l \rightleftarrows l + 1$ bei Vertauschung von l mit $l + 1$, wie ebenfalls in Zusatz 6 gezeigt wird.

Nur für die rechter Hand in (38) angegebenen Übergänge sind die Matrixelemente von Null verschieden. Dementsprechend wollen wir die Gln. (38) ergänzen durch

$$\text{(38a)}\quad \begin{cases} \zeta_{l,l-1} = 0 \ldots m' = m \pm 1, \\ (\xi + i\eta)_{l,l-1} = 0 \ldots m' = m - 1 \quad \text{oder} \quad m' = m, \\ (\xi - i\eta)_{l,l-1} = 0 \ldots m' = m + 1 \quad \text{oder} \quad m' = m. \end{cases}$$

Während die „zirkularen" Matrix-Elemente $\xi \pm i\eta$ reell sind, werden die „linearen" Matrix-Elemente von ξ und η einzeln teilweise imaginär, wie der Vergleich von (38) und (38a) unmittelbar zeigt.

Bisher haben wir die einzelnen, durch m spezifizierten Übergänge betrachtet. Diese sind aber experimentell nicht zu trennen, da die Energie des Rotators nicht von m, sondern nur von l abhängt. Auch beim Anlegen eines Magnetfeldes werden nicht die durch m unterschiedenen Übergänge energetisch getrennt, sondern nur die drei in (38) zusammengefaßten Übergangs-Typen, die sich durch $\Delta m = 0, \pm 1$ unterscheiden und die in der Beobachtung an der verschiedenen Polarisation des emittierten Lichtes erkannt werden. Daraus schließen wir, daß wir sowohl im magnetischen Falle wie ohne Magnetfeld über alle m zu summieren haben, von $m = -l$ bis $m = +l$, und zwar die Intensitäten, nicht die Amplituden, mit Rücksicht darauf, daß ja die durch m unterschiedenen Eigenzustände unter sich inkohärent gedacht werden müssen. Ohne Magnetfeld gehen überdies die verschiedenen Polarisations-Zustände (linear, zirkular) verloren und es kommt nur auf die Quadrat-Summe der Matrix-Elemente an:

$$\sum = \sum_m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Wir bilden zunächst $\sum \zeta^2$. Nach der Formel

$$\text{39)}\quad \sum_{-l}^{+l} m^2 = \frac{l}{3}(l+1)(2l+1)$$

halten wir aus (38)

$$\text{0)}\quad \sum \zeta^2 = a^2 \sum_{-l}^{+l} \frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)} = \frac{a^2}{3}\, l.$$

rner haben wir zu bilden $\sum(\xi^2 + \eta^2)$. Um (38) verwenden zu können, men wir um

$$\text{1)}\quad \sum(\xi^2 + \eta^2) = \sum \left(\frac{\xi + i\eta}{\sqrt{2}}\right)^2 + \sum \left(\frac{\xi - i\eta}{\sqrt{2}}\right)^2.$$

wobei je nach dem Übergange $m \to m \pm 1$ mit Rücksicht auf (38a) nur je eines der Glieder rechts von Null verschieden ist. Da offenbar gilt

$$\sum_{-l}^{+l} m = 0,$$

erhalten wir aus der zweiten und dritten Zeile von (38) übereinstimmend:

$$\sum \left(\frac{\xi + i\eta}{\sqrt{2}}\right)^2 = \sum \left(\frac{\xi - i\eta}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{a^2}{8}\, l. \tag{42}$$

Die Summe von (40) und (41) liefert hiernach:

$$\sum = a^2 l. \tag{43}$$

Aus $\sum$ folgt nach Anm. 1 von S. 56 die gesamte Intensität, die beim Übergang $l \to l - 1$, also bei fehlender Aufspaltung der m-Komponenten, in einer bestimmten Linie des Spektrums unseres Rotators beobachtet wird. In gleicher Weise würden wir für den Übergang $l \to l + 1$, der zu einer im allgemeinen anderen Linie des Spektrums Anlaß gibt, erhalten:

$$\sum = a^2 (l + 1). \tag{44}$$

Die Summe von (43) und (44) ist proportional zu dem „Gewicht" $2\,l + 1$ des Zustandes l [vgl. Bd. I, Kap. 8, S. 567, wo statt l allgemeiner J (innere Quantenzahl) geschrieben wurde]; dafür können wir auch sagen: proportional zu der Anzahl der verschiedenen Kugelflächenfunktionen (vgl. § 5, S. 38) vom gleichen unteren Index l. Das Auftreten des Gewichtes $2\,l + 1$ in der Intensitäts-Summe aller Übergänge, die zum Zustand l führen oder von ihm ausgehen, ist in Übereinstimmung mit den Summenregeln von Burger und Dorgelo. Vgl. Bd. I, Kap. 8, § 9. Weitere Anwendungen dieser Formeln werden im nächsten Kapitel zur Sprache kommen. —

2. Kapitel

Das Kepler-Problem, Serienspektren und Bandenspektren

Wir kommen zu dem zentralen Problem der Wellenmechanik, dem Problem des Wasserstoff-Atoms. Dieses bildete den Prüfstein der wellenmechanischen Methode in der ersten Arbeit Schrödingers vom Jahre 1926. An das Kepler-Problem schließt die Theorie der Serienspektren an, nicht nur diejenige des Wasserstoffs, sondern auch der übrigen Atome, unter Absehung von ihrer Multiplett-Struktur. Daneben werden wir in diesem Kapitel auch die Theorie der Bandenspektren entwickeln, soweit dies ohne Störungsrechnung möglich ist.

§ 1

Eigenwerte und Eigenfunktionen im diskreten Spektrum

Die potentielle Energie zwischen einem Elektron und einem Z-fach geladenen Kern ist in der üblichen Normierung ($V = 0$ für $r = \infty$):

$$V = -\frac{Z e^2}{r}.$$

Die Wellengleichung (I, 1. 11) wird also

$$\Delta \psi + \frac{2m}{h^2}\left(W + \frac{Z e^2}{r}\right)\psi = 0. \tag{1}$$

Wir behandeln sie in den räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ und setzen die Lösung an in der Form

$$\psi = R P_l^m (\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}. \tag{2}$$

R ist eine Funktion von r allein. Der untere Index l der Kugelfunktion P ist eine ganze Zahl $\geqq 0$, der obere Index m eine positive oder negative ganze Zahl mit

$$|m| \leqq l, \tag{2a}$$

vgl. (I, 3. 16a). Benutzen wir die Differentialgleichung der Kugelfunktionen in der Form (I. 3. 1b) mit dem Eigenwert λ aus (I, 3. 11) und ent-

nehmen den Ausdruck von $\Delta\,\psi$ aus Gl. (I, 3. 1a), so ergibt sich für R die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 R}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d R}{d r} + \left(A + 2\,\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}\right) R = 0 \tag{3}$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{2\,m}{h^2}\,W, \qquad B = \frac{m}{h^2}\,Z\,e^2, \qquad C = -\,l\,(l+1). \tag{3a}$$

Wir nehmen in diesem Paragraphen an: $W < 0$, entsprechend den Ellipsen-Bahnen der früheren Theorie und setzen, um zugleich dem Vorzeichen und der Dimension von A Rechnung zu tragen:

$$A = -\,\frac{1}{r_0^2}. \tag{4}$$

Zunächst bestimmen wir das asymptotische Verhalten von R, indem wir in (3) alle Glieder mit $1/r$ und $1/r^2$ streichen. Wir erhalten

$$\frac{d^2 R}{d r^2} = \frac{R}{r_0^2}, \qquad R = e^{\pm r/r_0}.$$

Von diesen beiden asymptotischen Lösungen können wir nur die im Unendlichen verschwindende brauchen. Wir führen die dimensionslose Größe ein

$$\varrho = 2\,\frac{r}{r_0} = 2\,r\,\sqrt{-A}, \quad 0 \leqq \varrho \leqq \infty, \tag{4a}$$

schreiben also unsere asymptotische Lösung

$$R = e^{-\varrho/2}.$$

Dementsprechend machen wir allgemein den Ansatz

$$R = e^{-\varrho/2} \cdot v. \tag{5}$$

Gl. (3) multiplizieren wir mit $r_0^2/4$ und schreiben sie in ϱ um (Striche bedeuten weiterhin Differentiationen nach ϱ):

$$R'' + \frac{2}{\varrho}\,R' + \left(-\,\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}}\,\frac{1}{\varrho} - \frac{l\,(l+1)}{\varrho^2}\right) R = 0. \tag{6}$$

Aus (5) berechnen wir

$$R' = e^{-\varrho/2}\,(v' - \tfrac{1}{2}\,v), \quad R'' = e^{-\varrho/2}\,(v'' - v' + \tfrac{1}{4}\,v).$$

Einsetzen in (6) liefert die Differentialgleichung für v:

$$v'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1\right) v' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)\frac{1}{\varrho} - \frac{l\,(l+1)}{\varrho^2}\right] v = 0. \tag{7}$$

Der einzige, im Endlichen gelegene singuläre Punkt dieser Gleichung ist der Grenzpunkt $\varrho = 0$; er ist nach dem Kriterium (I, 3. 5) eine Stelle der Bestimmtheit. Wir machen daher den Ansatz

$$v = \varrho^\alpha w, \quad w = \sum_{\nu = 0, 1, 2 \ldots} a_\nu \varrho^\nu. \tag{7a}$$

Um den charakteristischen Exponenten α zu finden, setzen wir (7a) in (7) ein und suchen den Faktor von $a_0 \varrho^{\alpha - 2}$ auf. Er wird

$$\alpha(\alpha - 1) + 2\alpha - l(l+1) = \alpha(\alpha + 1) - l(l+1). \tag{7b}$$

Gleich Null gesetzt, liefert er die beiden Werte $\alpha = l$ und $\alpha = -l - 1$, von denen wir aber nur den ersten brauchen können, wenn anders unsere Lösung eine Eigenfunktion des Problems sein soll[1]). Wir ersetzen also (7a) durch

$$v = \varrho^l w = \sum_{0, 1, 2 \ldots} a_\nu \varrho^{\nu + l}, \quad l \geqq 0. \tag{7c}$$

Beim Eintragen in (7) müssen die Faktoren aller Potenzen von ϱ verschwinden. Dies liefert eine Rekursionsformel für die Koeffizienten a_ν, und zwar eine zweigliedrige. Wir erhalten nämlich aus dem Faktor von $\varrho^{\nu + l - 1}$:

$$\left\{ \begin{aligned} &\{(\nu + l + 1)(\nu + l) + 2(\nu + l + 1) - l(l - 1\}\, a_{\nu + 1} \\ &= \left\{\nu + l + 1 - \frac{B}{\sqrt{-A}}\right\} a_\nu . \end{aligned} \right. \tag{8}$$

Wir wollen nun erreichen, daß w ein Polynom wird, daß also die Reihe (7c) abbricht, sagen wir für

$$\nu = n_r, \tag{9}$$

wobei die Bezeichnung n_r auf „radiale Quantenzahl" hinweisen möge. Wir erreichen dies, wenn wir in (8) den Faktor von a_ν für $\nu = n_r$ zu Null machen, indem wir setzen

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + l + 1 = n, \tag{9a}$$

worauf ersichtlich alle folgenden Koeffizienten a_ν für $\nu > n_r$ verschwinden. Die Bezeichnung n soll auf „Hauptquantenzahl" hindeuten. Aus (9a) folgt jetzt durch Quadrieren

$$-\frac{B^2}{A} = n^2.$$

---

[1]) Vgl. hierzu auch Kap. IV, § 8, nach Gl. (22).

Dies liefert aber nach der Bedeutung von A und B in (8a) direkt die Energie des Balmerschen Terms, einschließlich der richtigen Definition der Rydberg-Konstanten:

$$W = W_n = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}. \tag{10}$$

Somit ist das diskrete Spektrum des Wasserstoff-Eigenwert-Problems gefunden.

Wir hatten dieses Resultat, das ja für die ganze Theorie der Serienspektren vorbildlich ist, auch direkt aus den allgemeinen Formeln (9) bis (12) in Zusatz 2 ablesen können. Wenn wir unsere jetzige Gl. (7) mit ϱ^2 multiplizieren und mit (9) in Zusatz 2 vergleichen, so finden wir:

$$\begin{cases} A_2 = 1, \ B_2 = 0, \ A_1 = 2, \ B_1 = -1, \\ A_0 = -l(l+1), \ B_0 = \dfrac{B}{\sqrt{-A}} - 1. \end{cases} \tag{10a}$$

Die charakteristische Gleichung (10) in Zusatz 2 wird daher

$$\alpha(\alpha - 1) + 2\alpha - l(l+1) = 0 \tag{10b}$$

in Übereinstimmung mit unserem jetzigen Ausdruck (7b). Daraufhin ergibt Gl. (12) in Zusatz 2 als Bedingung für das Abbrechen der Potenzentwicklung (n_r statt des dortigen n, und l statt des dortigen α gesetzt):

$$-(l + n_r) + \frac{B}{\sqrt{-A}} - 1 = 0, \tag{10c}$$

was mit unserer jetzigen Gleichung (9a) identisch ist.

Zunächst einige Bemerkungen über das Verhältnis unserer wellenmechanischen Quantenzahlen zu denen der alten Theorie. n, die alte Hauptquantenzahl, setzt sich nach Gl. (9a) aus zwei ganzen positiven Zahlen n_r und l zusammen, die beide alle Werte zwischen Null und Unendlich durchlaufen können; n_r entspricht, wie schon erwähnt, dem „radialen Quantum", l ist unser jetziges „azimutales Quantum", so zwar, daß $l + 1$ dem früheren Azimutal-Quantum n_φ gleich wird. Für n_φ liefert die Wellenmechanik demnach alle positiven ganzen Zahlen mit Ausschluß der Null. Dieser Ausschluß, der in der alten Quantentheorie durch ein Zusatz-Verbot (vgl. Bd. I, S. 125) bewirkt werden mußte, vollzieht sich in der neuen Theorie automatisch. Übrigens mußten wir schon in der früheren Darstellung, Bd. I, Kap. 8, bei der Theorie der Komplex-Struktur und der anomalen Zeeman-Effekte, um den Tatbestand sachgemäß darzustellen, von dem früheren n_φ übergehen zu dem jetzigen l (dort mit L bezeichnet).

Das Kepler-Problem ist im Sinne der Definition von S. 38 **entartet**; es gehören nämlich zum Eigenwert W_n alle Eigenfunktionen

$$\psi = R(\varrho)\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi},$$

zwischen deren Quantenzahlen n, l und m die Beziehungen bestehen, vgl. (9a) und (2a):

$$l \leqq n - 1, \quad |m| \leqq l. \tag{11}$$

Ihre Anzahl ist

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} m = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2, \tag{11a}$$

d. h. **jeder Eigenwert ist $(n^2 - 1)$-fach entartet.**

Wir haben jetzt die zu den Eigenwerten (10) gehörigen Eigenfunktionen näher zu studieren. Ihr radialer Bestandteil ist nach (5) und (7c)

$$R = \varrho^l \cdot w \cdot e^{-\varrho/2}, \tag{12}$$

wo w ein Polynom vom Grade n, ist, welches durch die Rekursionsformel (8) vollständig (bis auf eine multiplikative Konstante) bestimmt ist. Wir wollen die Differentialgleichung für w aufstellen. Wir berechnen zu dem Zwecke aus (7c)

$$v' = \varrho^l \left(w' + \frac{l}{\varrho} w\right), \quad v'' = \varrho^l \left(w'' + \frac{2 l w'}{\varrho} + \frac{l(l-1)}{\varrho^2} w\right)$$

und erhalten durch Einsetzen in (7) nach einfachen Reduktionen mit Rücksicht auf (9a):

$$\varrho w'' + [2(l + 1) - \varrho] w' + (n - l - 1) w = 0. \tag{13}$$

Diese Gleichung kann durch wiederholte Differentiation aus der einfacheren Differentialgleichung

$$\varrho y'' + (1 - \varrho) y' + k y = 0 \tag{14}$$

abgeleitet werden. Bezeichnet man nämlich den i-ten Differentialquotienten von y mit w, so gilt nach der Regel für die mehrfache Differentiation eines Produktes:

$$\varrho w'' + (i + 1 - \varrho) w' + (k - i) w = 0. \tag{14a}$$

Setzen wir hier

$$i = 2l + 1, \quad k = n + l,$$

so geht (14a) über in (13).

Wir bezeichnen eine polynomiale Lösung von (14) als **Laguerresches** Polynom L. Deuten wir durch den unteren Index den Grad des Polynoms und durch den oberen Index die Häufigkeit der Differentiation an, so schreibt sich die Lösung von (13):

$$w = L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho). \tag{15}$$

Der Grad von w wird hiernach

$$n + l - (2l + 1) = n - l - 1 = n_r,$$

in Übereinstimmung mit (9) und (9a).

Der radiale Teil der Eigenfunktion schreibt sich jetzt wegen (12) und (15)

$$R = \varrho^l L_{n+l}^{(2l+1)} e^{-\varrho/2} \tag{16}$$

und die Eigenfunktion selbst nach (2)

$$\psi = N \varrho^l L_{n+l}^{(2l+1)} e^{-\varrho/2} P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi}, \quad N = N_r N_\vartheta N_\varphi. \tag{17}$$

Hier haben wir, wie erforderlich, den Normierungsfaktor N hinzugefügt und in die Faktoren N_r (im folgenden zu ermitteln), N_ϑ, N_φ [aus (I. 9. 23, 30) bereits bekannt] aufgespalten.

Die Beziehung von ϱ zu der ursprünglichen Variablen r ist dabei nach (4a), (3a) und (10)

$$\varrho = 2r \frac{m e^2 Z}{h^2 n} = 2r \frac{Z}{na}, \tag{18}$$

wo a wie üblich den Radius des ersten Bohrschen Kreises, also a/Z denselben Radius für einen Z-fach geladenen Kern bedeutet. Nach (4a) wird die in (4) eingeführte Länge r_0 das n-fache des letztgenannten Radius

$$r_0 = n \frac{a}{Z}. \tag{19}$$

§ 2

Darstellung und Eigenschaften der Laguerreschen Polynome, Orthogonalität und Normierung, Einführung der hypergeometrischen Funktion

Zunächst wollen wir eine für unsere Zwecke bequeme Darstellung der Laguerreschen Polynome ableiten. Wir behaupten, wenn wir den Grad mit k und die unabhängige Variable wieder mit ϱ bezeichnen:

$$L_k(\varrho) = e^\varrho \frac{d^k}{d\varrho^k}(\varrho^k e^{-\varrho}). \tag{1}$$

Zum Beweise setzen wir

$$u = \varrho^k e^{-\varrho}. \tag{2}$$

Durch einmalige Differentiation nach ϱ entsteht

$$\varrho u' = (k - \varrho) u,$$

und hieraus durch $(k+1)$-malige Differentiation unter Anwendung der Produktregel

$$(3)\qquad \varrho\, u^{(k+2)} + (k+1)\, u^{(k+1)} = (k-\varrho)\, u^{(k+1)} - (k+1)\, u^{(k)}.$$

Setzen wir jetzt $L_k = y$ und im Anschluß an (1) und (2) $u^{(k)} = y\, e^{-\varrho}$ und berechnen

$$(4)\qquad u^{(k+1)} = (y' - y)\, e^{-\varrho}, \quad u^{(k+2)} = (y'' - 2\,y' + y)\, e^{-\varrho},$$

so entsteht durch Eintragen in (3)

$$(5)\quad \varrho\,(y'' - 2\,y' + y) + (k+1)\,(y' - y) = (k-\varrho)\,(y' - y) - (k+1)\, y,$$

und dies ist in der Tat bei gehöriger Umordnung der Glieder mit der „Laguerreschen Differentialgleichung", Gl. (1.11), identisch.

Die höchste Potenz des Polynoms erhält man, wenn man in (1) die Differentiation ausschließlich an dem Faktor $e^{-\varrho}$ ausführt. Es entsteht

$$(6)\qquad (-1)^k \varrho^k.$$

Die von der Laguerreschen Differentialgleichung noch frei gelassene multiplikative Konstante ist also durch Wahl unserer Lösung (1) in bestimmter Weise festgelegt. In Fig. 8 stellen wir die vier niedrigsten Polynome L graphisch dar. Die allgemeine Formel ist

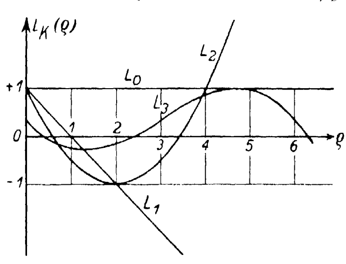


Fig. 8

Die ersten Laguerreschen Polynome:
$L_0 = 1,$
$L_1 = -\varrho + 1,$
$L_2 = \varrho^2 - 4\,\varrho + 2,$
$L_3 = -\varrho^3 + 9\,\varrho^2 - 18\,\varrho + 6$

In der Figur sind L_2 und L_3 mit den Faktoren $1/2$ und $\dfrac{1}{6\,(1+\sqrt{3})}$ versehen, die so gewählt sind, daß die Hauptmaxima (-minima) von L_2 und L_3 gleich ± 1 werden.

$$(7)\qquad L_k(\varrho) = (-1)^k \left(\varrho^k - \frac{k^2}{1!}\,\varrho^{k-1} + \frac{k^2\,(k-1)^2}{2!}\,\varrho^{k-2} + \cdots (-1)^k\, k!\right),$$

wie man durch Ausrechnung von (1) oder auch durch Einsetzen in die Differentialgleichung erkennt.

Die explizite Darstellung unserer Eigenfunktion ψ lautet jetzt nach Gl. (17) des vorigen und Gl. (1) dieses Paragraphen:

$$(8)\qquad \psi = N\,\varrho^l e^{-\varrho/2}\, \frac{d^{2l+1}}{d\varrho^{2l+1}} \left(e^{\varrho}\, \frac{d^{n+l}}{d\varrho^{n+l}} \left(\varrho^{n+l} e^{-\varrho}\right)\right) P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}.$$

Je zwei solcher Eigenfunktionen ψ_{nlm} und $\psi_{n'l'm'}$ sind nach (I, 7. 18) verknüpft durch die Orthogonalitäts-Bedingung

$$\int \psi_{nlm}\, \psi^*_{n'l'm'}\, d\tau = 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{außer, wenn gleichzeitig } n = n',\ l = l' \\ \text{und } m = m' \text{ ist.} \end{array} \right. \tag{9}$$

Diese Forderung ist aber, wie wir wissen, bereits durch den φ- und ϑ-Bestandteil der ψ erfüllt, sofern nicht gleichzeitig $m = m'$ und $l = l'$ ist. Um also die hinzukommende Bedingung für den r-Bestandteil zu finden, haben wir $m' = m$ und $l' = l$ zu setzen. So ergibt sich (R ist reell definiert) als radiale Orthogonalitäts-Bedingung:

$$\int R_{nlm} R_{n'lm}\, r^2\, dr = 0, \quad n' \neq n. \tag{10}$$

Nach (1. 16) enthält diese Gleichung eine Aussage über die Laguerreschen Polynome L_{n+l} und $L_{n'+l}$. Andererseits entsteht für $n' = n$, $l' = l$ und $m' = m$ aus (I, 7. 13) eine Normierungs-Bedingung. Sie lautet mit Rücksicht auf die Darstellung (1. 17) und mit Rücksicht darauf, daß die Winkel-Bestandteile von (1. 17) durch die Faktoren N_ϑ, N_φ bereits auf 1 normiert sind:

$$N_r^2 \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 J = 1, \tag{11}$$

$$J = \int\limits_0^\infty \varrho^{2(l+1)}\, e^{-\varrho}\, [L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho)]^2\, d\varrho. \tag{12}$$

Der Faktor $\left(\frac{r_0}{2}\right)^3$, der aus dem Übergang von r zu ϱ hervorgeht, rührt daher, daß unsere Normierungs-Bedingung sich auf die Variable r bezieht, daß wir aber unser Integral J offenbar in der Variablen ϱ auszuführen haben werden.

Zur Ausrechnung von J können wir ganz ähnlich verfahren wie S. 66 und 70; ein allgemeineres und weniger formales Verfahren werden wir in Zusatz 8 kennenlernen. Man erhält, auf dem einen oder anderen Wege:

$$J = \frac{2n\,[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}. \tag{13}$$

Hiermit ist auch der Normierungsfaktor N_r nach (11) bestimmt:

$$N_r^2 \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 = \frac{(n-l-1)!}{2n\,[(n+l)!]^3}, \tag{14}$$

also, wenn man den Wert von r_0 aus (1. 19) einsetzt:

$$N_r^2 = \left(\frac{2Z}{a\,n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\,[(n+l)!]^3}. \tag{15}$$

Fur den gesamten Normierungsfaktor N, vgl. (1. 17), erhält man daraufhin:

$$N^2 = \left(\frac{2Z}{a\,n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2\,n\,[(n+l)!]^3} \frac{2\,l+1}{4\,\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}. \tag{16}$$

Es empfiehlt sich, schon hier die Laguerreschen Polynome in Zusammenhang zu bringen mit der viel allgemeineren hypergeometrischen Funktion.

Wir beginnen mit der hypergeometrischen Funktion von vier Argumenten. Wie in einer klassischen Arbeit von Gauß aus dem Jahre 1812 schreiben wir sie

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x) = 1 + \frac{\alpha\,\beta}{\gamma}\frac{x}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\,\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{x^2}{2!} + \cdots. \tag{17}$$

Diese Reihe reduziert sich auf ein Polynom, wenn entweder α oder β eine negative ganze Zahl ist: andernfalls definiert sie eine transzendente Funktion.

Statt durch die Reihe kann diese Funktion durch ihre Differentialgleichung definiert werden:

$$x(1-x)\frac{d^2 F}{d\,x^2} + (\gamma - (\alpha+\beta+1)\,x)\frac{d\,F}{d\,x} - \alpha\,\beta\,F = 0, \tag{18}$$

die sich auf Grund der Reihe (17) leicht verifizieren läßt.

Zwischen „benachbarten" F, d. h. solchen, die sich nur um eine Einheit in einem oder mehreren der ersten drei Argumente unterscheiden, bestehen mannigfache Beziehungen, deren Gauß nicht weniger als 23 auffuhrt („relationes inter contiguas"). Wir werden einzelne von ihnen, soweit wir sie brauchen, spater ableiten. Unter sie fällt auch die Differentialgleichung (18) auf Grund der unmittelbar aus (17) zu entnehmenden Beziehung

$$\frac{d\,F}{d\,x} = \frac{\alpha\,\beta}{\gamma} F(\alpha+1,\ \beta+1,\ \gamma+1,\ x). \tag{19}$$

Wichtiger ist fur uns gegenwärtig die hypergeometrische Funktion von drei Argumenten

$$F(\alpha, \gamma, \varrho) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\frac{\varrho}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\varrho^2}{2!} + \cdots. \tag{20}$$

Sie entsteht aus (17) durch den Grenzübergang

$$\beta \to \infty, \quad x \to 0, \quad \beta\,x = \varrho. \tag{21}$$

Wegen dieses Grenzuberganges heißt sie „confluente" [entartete[1]] hypergeometrische Funktion. Ihre Differentialgleichung lautet, wie man leicht durch den Grenzubergang (21) aus (18) folgert:

$$\varrho\frac{d^2 F}{d\,\varrho^2} + (\gamma - \varrho)\frac{dF}{\partial\,\varrho} - \alpha\,F = 0. \tag{22}$$

---

[1]) Wir ziehen die internationale Bezeichnung „confluente" vor, zumal das Wort „entartet" schon in verschiedenen anderen Bedeutungen festgelegt ist.

Statt (19) gilt

$$\frac{dF}{d\varrho} = \frac{\alpha}{\gamma} F(\alpha + 1, \gamma + 1, \varrho). \tag{23}$$

Unter die Form der nicht-abbrechenden Reihe (20) fallen die radialen Eigenfunktionen des kontinuierlichen Wasserstoff-Spektrums (§ 7 und 9). Die Reihe bricht (bei der confluenten ebenso wie bei der allgemeinen hypergeometrischen Funktion) ab, wenn α gleich einer negativen ganzen Zahl ist, und liefert dann, allgemein gesprochen, die radialen Eigenfunktionen diskreter Spektren, z. B. des relativistischen Wasserstoffspektrums (Kap. IV, § 8) sowie der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle (dieses Kap., § 11). Im vorliegenden Falle des nicht-relativistischen, diskreten Wasserstoff-Spektrums wird nicht nur α gleich einer negativen, sondern auch γ gleich einer positiven ganzen Zahl, und F geht über in das Laguerresche Polynom oder eine Ableitung desselben.

Wir beginnen mit $\gamma = 1, \alpha = -k$ (k ganz). Dann wird (22) identisch mit der Differentialgleichung (1. 11) des Laguerreschen Polynoms vom Grade k. Man hat also

$$L_k(\varrho) = C \cdot F(-k, 1, \varrho). \tag{24}$$

Hier ist die Konstante C nach der konventionellen Normierung von L_k gleich $k!$, wie unmittelbar aus (7) hervorgeht.

Ersetzen wir k durch die ganze Zahl $n + l$ und wenden auf (24) eine $(2l + 1)$-malige Differentiation nach ϱ an, so entsteht nach (23)

$$\frac{d^{2l+1} L_{n+l}}{d\varrho^{2l+1}} = C' F(-n + l + 1,\ 2l + 2,\ \varrho). \tag{25}$$

Dies ist der Laguerresche Polynomial-Bestandteil der radialen Eigenfunktion im Kepler-Problem; das erste Argument $-n + l + 1 = -n_r$, vgl. (1. 9a), zeigt an, daß es sich um ein Polynom vom Grade n_r handelt, was wir im vorigen Paragraphen verlangten. Nach (23) ist

$$C' = C \cdot \frac{(n + l)!}{(n - l - 1)!\,(2l + 1)!} = \frac{[(n + l)!]^2}{(n - l - 1)!\,(2l + 1)!}. \tag{25a}$$

Auch die Hermiteschen Polynome fallen unter das Schema der confluenten hypergeometrischen Reihe. Wir bringen nämlich die Differentialgleichung (22) mit der Differentialgleichung (I, 5. 11) der Hermiteschen Polynome von geradem Index $n = 2m$ in Übereinstimmung, wenn wir in (22) machen $\alpha = -m$, $\gamma = \frac{1}{2}$, $\varrho = \xi^2$. Infolgedessen hat man

$$H_{2m}(\xi) = C_m F(-m,\ \tfrac{1}{2},\ \xi^2). \tag{26}$$

Hieraus folgt für $m = 0, 1, 2$

$$H_0(\xi) = C_0, \quad H_2(\xi) = C_2(1 - 2\xi^2),$$
$$H_4(\xi) = C_4(1 - 4\xi^2 + \tfrac{4}{3}\xi^4).$$

Dies stimmt in der Tat mit (I, 5. 13a) überein, wenn man setzt $C_0 = 1$, $C_2 = -2$, $C_4 = 12$. Für ungerade $n = 2m - 1$ tritt an die Stelle von (26)

$$H_{2m-1}(\xi) = C'_m \frac{d}{d\xi} F(-m, \tfrac{1}{2}, \xi^2). \tag{26a}$$

Auch die Kugelfunktionen ordnen sich in die hypergeometrischen Funktionen ein, allerdings nicht in die confluenten, sondern in die allgemeinen von vier Argumenten. Vergleicht man nämlich Gl. (18) mit (I, 3. 2), indem man in letzterer Gleichung $m = 0$ setzt, so erzielt man Identität, wenn man in (18) wählt:

$$\alpha + \beta = 1,\ \gamma = 1,\ x = \tfrac{1}{2}(1 + \cos\vartheta) = \tfrac{1}{2}(1 - \xi).$$

Zum Abbrechen der Reihe ist erforderlich: α oder β eine negative ganze Zahl. Man setze etwa $\alpha = -l$, also $\beta = l + 1$. Gl. (18) geht dann über in

$$(1 - \xi^2)\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + l(l+1)F = 0, \tag{27}$$

was in der Tat mit (I, 3. 2), von den Bezeichnungen abgesehen, übereinstimmt, wenn man dort $m = 0$ setzt und λ aus (I, 3. 11) entnimmt. Mithin hat man für die Legendreschen Kugelfunktionen eine Darstellung mittels einer abbrechenden und weitgehend spezialisierten hypergeometrischen Reihe vom Typus (17):

$$P_l(\xi) = F\left(-l,\ l+1,\ 1,\ \tfrac{1}{2}(1 - \xi)\right). \tag{28}$$

Der rechter Hand zunächst noch hinzuzufügende konstante Faktor bestimmt sich zu 1 vermöge der Bedingung $P_l(1) = 1$.

Aus (28) erhält man durch m-malige Differentiation nach ξ, wenn man fortlaufend die Relation (19) anwendet:

$$\frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi) = C\,F\left(m - l,\ m + l + 1,\ m + 1,\ \tfrac{1}{2}(1 - \xi)\right),$$

$$C = \frac{(l+m)!}{2^m\, m!\,(l-m)!},$$

und hieraus durch Multiplikation mit $\sin^m \vartheta$:

$$P_l^m(\xi) = C(1 - \xi^2)^{m/2} F\left(m - l,\ m + l + 1,\ m + 1,\ \tfrac{1}{2}(1 - \xi)\right). \tag{29}$$

Also fallen auch die zugeordneten Kugelfunktionen unter das Schema der abbrechenden hypergeometrischen Reihe.

Schließlich lassen sich auch die Besselschen Funktionen unter diese Form subsummieren „als doppelt confluente hypergeometrische Funktionen“. Wir gelangten in (20) zu der „einfach confluenten Funktion“ F durch den Grenzübergang

$$\beta \to \infty,\quad x \to 0,\quad \beta x \to \varrho.$$

Machen wir nun in [illegible] den weiteren Grenzübergang

$$\alpha \to \infty, \quad \varrho \to 0, \quad \alpha\varrho \to \sigma,$$

und setzen uberdies $\gamma = n + 1$, wo n nicht notwendig ganz ist, so entsteht die Reihe

$$1 + \frac{1}{1!}\frac{\sigma}{n+1} + \frac{1}{2!}\frac{\sigma^2}{(n+1)(n+2)} + \cdots.$$

Diese wird mit der Reihe in (I, 3. 24) identisch, wenn wir setzen: $\sigma = -\varrho^2/4$. Wir erhalten daher nach Hinzufugung des dortigen Faktors $(\varrho/2)^n/\Gamma(n+1)$:

$$(30) \qquad J_n(\varrho) = \frac{(\varrho/2)^n}{\Gamma(n+1)} F(\alpha, \beta, \gamma, x) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \alpha \to \infty, \ \beta \to \infty, \\ \alpha\beta x \to -\varrho^2/4, \\ \gamma = n + 1. \end{cases}$$

§ 3

Numerische und graphische Darstellung der Eigenfunktionen. Vergleich mit den früheren Bahn-Vorstellungen

Wir geben zunachst eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenfunktionen des Kepler-Problems im Falle diskreter Zustände. Zur Erläuterung der Tabelle schicken wir voraus:

Nach den Ungleichungen (1. 11) folgt aus $n = 1$: $l = 0$, $m = 0$ und auch $n_r = 0$, da nach (1. 9a) stets gilt

$$(1) \qquad l + n_r = n - 1.$$

Ebenso folgt aus $n = 2$: entweder $l = 0$, $m = 0$, $n_r = 1$ oder $n_r = 0$, $l = 1$, $m = 0$ oder ± 1 usf. Hiernach sind die ersten Spalten der Tabelle verständlich.

Die Spalte für P_l^m ist nach den Angaben bei Abb. 1 und 2 von S. 20 klar. Es ist z. B.

$$P_1^1 = \sin\vartheta \frac{d P_1}{d\cos\vartheta} = \sin\vartheta.$$

Die Spalte fur R ist nach (1. 16) und der Unterschrift von Abb. 5 bzw. der allgemeinen Darstellung (2. 8) berechnet. Z. B. steht in der ersten bzw. letzten Zeile dieser Spalte

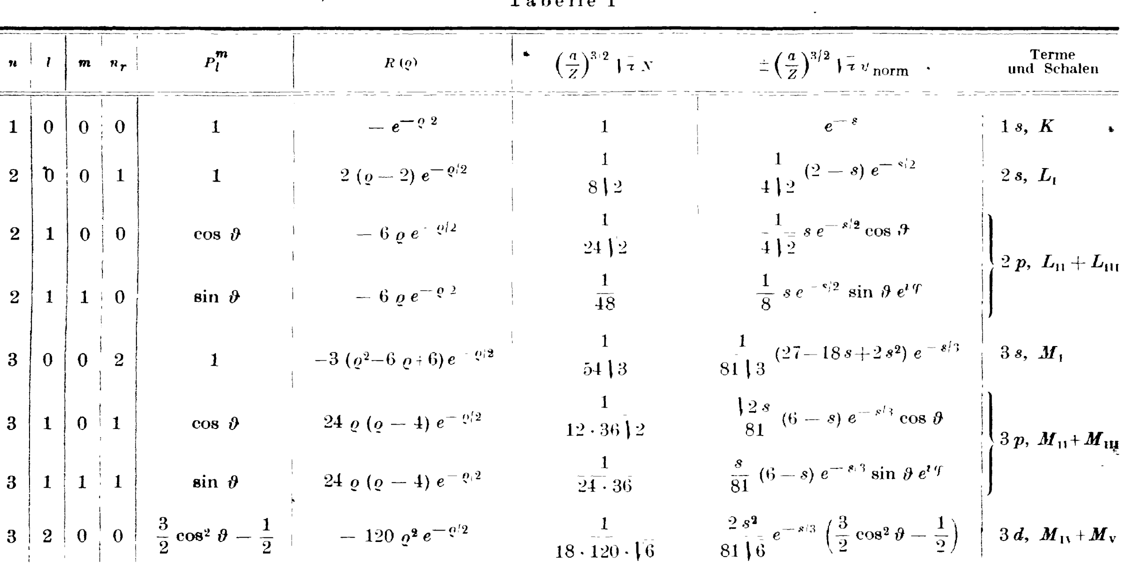
$$R = \varrho^0 L_1' e^{-\varrho/2} = -e^{-\varrho/2}$$

bzw.

$$R = \varrho^2 L_5^{(5)} e^{-\varrho/2} = \varrho^2 (-1)^5 5! \, e^{-\varrho/2} = -120\,\varrho^2 e^{-\varrho/2}.$$

Die nächste Spalte gibt den nach (2. 16) berechneten Normierungsfaktor N.

Tabelle 1



n	l	m	n_r	P_l^m	$R(\varrho)$	$\left(\frac{a}{Z}\right)^{3/2}\sqrt{\pi}\,N$	$\pm\left(\frac{a}{Z}\right)^{3/2}\sqrt{\pi}\,\psi_{\text{norm}}$	Terme und Schalen
1	0	0	0	1	$-e^{-\varrho/2}$	1	e^{-s}	$1s$, K
2	0	0	1	1	$2(\varrho-2)\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{8\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2}}(2-s)\,e^{-s/2}$	$2s$, L_{I}
2	1	0	0	$\cos\vartheta$	$-6\,\varrho\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{24\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2}}\,s\,e^{-s/2}\cos\vartheta$	$2p$, $L_{\text{II}}+L_{\text{III}}$
2	1	1	0	$\sin\vartheta$	$-6\,\varrho\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{\sqrt{48}}$	$\frac{1}{8}\,s\,e^{-s/2}\sin\vartheta\,e^{i\varphi}$	
3	0	0	2	1	$-3(\varrho^2-6\varrho+6)\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{54\sqrt{3}}$	$\frac{1}{81\sqrt{3}}(27-18s+2s^2)\,e^{-s/3}$	$3s$, M_{I}
3	1	0	1	$\cos\vartheta$	$24\,\varrho(\varrho-4)\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{12\cdot 36\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{2}\,s}{81}(6-s)\,e^{-s/3}\cos\vartheta$	$3p$, $M_{\text{II}}+M_{\text{III}}$
3	1	1	1	$\sin\vartheta$	$24\,\varrho(\varrho-4)\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{\sqrt{24\cdot 36}}$	$\frac{s}{81}(6-s)\,e^{-s/3}\sin\vartheta\,e^{i\varphi}$	
3	2	0	0	$\frac{3}{2}\cos^2\vartheta-\frac{1}{2}$	$-120\,\varrho^2\,e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{18\cdot 120\cdot\sqrt{6}}$	$\frac{2s^2}{81\sqrt{6}}\,e^{-s/3}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta-\frac{1}{2}\right)$	$3d$, $M_{\text{IV}}+M_{\text{V}}$

In der vorletzten Spalte ist als unabhängige Variable nicht ϱ, sondern, um einen von n unabhängigen Maßstab zu haben,

$$s = Z\frac{r}{a} \tag{2}$$

gewählt, d. h. r ist gemessen in Teilen des ersten Bohrschen Radius bei Z-fach geladenem Kern. Der Zusammenhang zwischen s und ϱ ist dann nach (1. 18)

$$\frac{\varrho}{2} = \frac{s}{n} \tag{3}$$

$$= \begin{cases} s & \text{fur } n = 1, \\ \frac{s}{2} & \text{fur } n = 2, \\ \frac{s}{3} & \text{fur } n = 3. \end{cases}$$

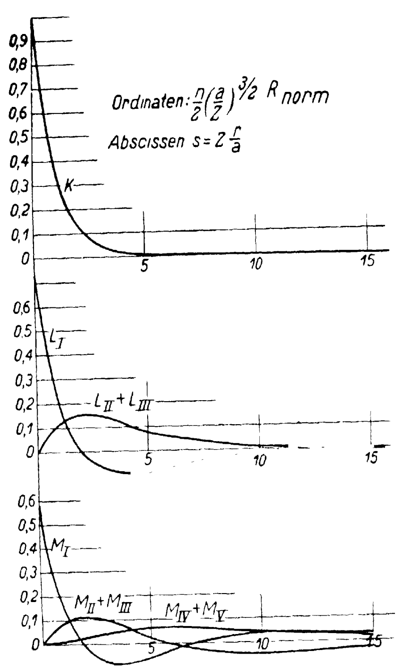


Fig. 9. Die Figuren stellen den normierten radialen Anteil von ψ dar, multipliziert mit dem Faktor $\frac{n}{2}\left(\frac{a}{Z}\right)^{3/2}$. Der Faktor n bewirkt, daß die Kurven L doppelt so große Ordinaten erhalten, als ihnen der Normierung nach zukommen, und daß die Kurven M entsprechend dreifach überhöht erscheinen.

Die Überschrift dieser vorletzten Spalte bedeutet, daß zu ψ der Normierungs-Faktor N hinzugenommen ist, mit Ausschluß der Faktoren $(Z/a)^{3/2}$ und $\pi^{-1/2}$, welche sonst alle Zeilen dieser Spalte multiplizieren wurden. Das Vorzeichen $\pm$ in der Überschrift deutet an, daß wir das Vorzeichen von N zur Verfügung haben und durch Wahl desselben das fragliche Produkt für $s = 0$ bzw. seine Umgebung positiv gemacht haben.

Die letzte Spalte enthält die ubliche spektroskopische Term-Bezeichnung und die Zuordnung zu den Schalen des vollbesetzten Atoms (vgl. Bd. I, Kap. 4, S. 250, Tabelle 19). Daß nach dieser letzten Spalte einem Wasserstoff-Zustand vielfach zwei verschiedene Schalen entsprechen, hat seinen

Grund darin, daß wir die durch das „Spin-Elektron" bewirkte Differenzierung bisher nicht berücksichtigt haben.

In den Fign. 9 stellen wir den radialen Teil der Eigenfunktion ψ graphisch dar. Bei ihrer Betrachtung fällt die folgende Beziehung von großer Allgemeinheit in die Augen: Die Anzahl der Nullstellen zwischen den Grenzpunkten $s = 0$ und $s = \infty$ ist genau gleich der radialen Quantenzahl n_r. Die Kurven K, $L_{II} + L_{III}$ und $M_{IV} + M_V$ in Fig. 9 haben keine Nullstelle; sie entsprechen nach unserer Tabelle dem Falle $n_r = 0$. Bei L_I und $M_{II} + M_{III}$ gibt es je eine Nullstelle; hier ist nach unserer Tabelle $n_r = 1$, die betreffenden Nullstellen liegen bei $s = 2$ bzw. $s = 6$. Bei M_I treten zwei Nullstellen auf, entsprechend $n_r = 2$; sie sind nach unserer Tabelle gegeben durch $2s^2 - 18s + 27 = 0$, liegen also bei $s = \frac{3}{2}(3 \pm \sqrt{3})$.

Wir behaupten allgemein: Quantenzahlen (radiale, azimutale usw.) bedeuten die Zahlen der Knotenpunkte in der Eigenfunktion, die zwischen den Grenzpunkten für die betreffende Koordinate liegen. Man denke an das Analogon der schwingenden Saite, wo die Ordnungszahl einer Oberschwingung ebenfalls gemessen wird durch die Anzahl der Knotenpunkte, die zwischen den festgehaltenen Enden der Saite liegen.

Der Beweis läßt sich allgemein so führen: Es sei $P_0, P_1, \ldots, P_n$ ein System zueinander orthogonaler, zum Intervall (a, b) gehörender Polynome vom Grade $0, 1, \ldots, n$, derart, daß für jedes $m < n$ gilt:

$$\int_a^b P_m(x)\, P_n(x)\, p(x)\, dx = 0. \tag{4}$$

Dabei bedeutet p eine beliebige, für $a < x < b$ nicht verschwindende, also etwa positive „Gewichtsfunktion"; die P können geradezu als durch (4) definiert angesehen werden, wobei der numerische Faktor durch Hinzunahme einer entsprechenden Normierungs-Bedingung festzulegen wäre. Man nehme nun an, daß P_n nur $\nu < n$ Wurzeln $x_1, x_2, \ldots, x_\nu$ zwischen a und b besitze, und bilde

$$g_\nu(x) = (x - x_1)(x - x_2) \ldots (x - x_\nu). \tag{5}$$

Dann ist $g_\nu(x)\, P_n(x)$ eine Funktion von einheitlichem Vorzeichen im Intervall a bis b, und es gilt sicher:

$$\int_a^b g_\nu(x)\, P_n(x)\, p(x)\, dx \neq 0. \tag{6}$$

Andererseits läßt sich g_ν aus den Polynomen $P_0, P_1, \ldots, P_\nu$ linear zusammensetzen:

$$(7) \qquad g_\nu(x) = \sum_0^\nu c_\mu P_\mu .$$

Dann aber müßte die linke Seite von (6) wegen (4) gleich Null werden. Infolgedessen ist $\nu < n$ unmöglich.

Da $\nu > n$ nach dem Fundamentalsatz der Algebra ausgeschlossen ist, so folgt mit Notwendigkeit: Jedes Polynom P_n eines dem Intervall (a, b) zugeordneten orthogonalen Systems hat genau n Nullstellen zwischen a und b.

Zum Kepler-Problem zurückkehrend, bemerken wir noch, daß die soeben benutzte Gewichtsfunktion p im Falle unserer abgeleiteten Laguerreschen Polynome (1.15) die Bedeutung hat:

$$p(\varrho) = \varrho^{2l+2} e^{-\varrho},$$

wie man etwa aus (2.12) ersehen kann. Unser Satz bewährt sich natürlich auch bei der azimutalen Quantenzahl l, die im Falle $m = 0$ den Grad des Legendreschen Polynoms P_l angibt. Daß dieses zwischen $\cos\vartheta = -1$ und $+1$ gerade l Nullstellen besitzt, ist seit alters her bekannt und zeigt sich in Fig. 1 von S. 20: $P_1 = \cos\vartheta$ verschwindet einmal, $P_2 = \frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}$ zweimal usf.

Von den Eigenfunktionen ψ gehen wir über zu den zugehörigen Dichten $\psi\,\psi^*$, die wir in Kap. I, § 7, definiert haben. Wir beschäftigen uns zunächst mit der allgemeinen Symmetrie dieser Ladungsverteilung. Da sehen wir: Bei den s-Termen, d. h. für $l = 0$, ist die Verteilung kugelsymmetrisch, also unabhängig von ϑ und φ; bei den p-, d-... Termen, d. h. für $l > 0$, gleichviel, ob $m = 0$ oder $\neq 0$ ist, wird sie axialsymmetrisch um die (allerdings nur rechnerisch ausgezeichnete) Polarachse $\vartheta = 0$. Zu letzterer Aussage ist zu bemerken, daß sie sich auf die besondere Form $e^{\pm i m \varphi}$ der Abhängigkeit von φ stützt, bei welcher $\psi\,\psi^*$ von φ unabhängig wird; bei dem allgemeineren Ansatz[1])

$$a\,e^{+im\varphi} + b\,e^{-im\varphi}$$

tritt an die Stelle der axialen Symmetrie offenbar eine axiale Periodizität. Ferner ist die physikalisch unbestimmte Lage der Polarachse (bei fehlendem Magnetfeld) zu beachten, so daß die fragliche Symmetrie oder Periodizität um jede Achse im Raume statthaben kann. (Dies entspricht der räumlich unbestimmten Orientierung der Bahnebenen in der früheren Theorie.)

---

[1]) Wegen der Normierung sind die hier eingeführten Konstanten a und b an die Bedingung gebunden:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

In Fig. 10[1]) wollen wir indessen nicht die Dichten selbst auftragen, sondern die jeweils über die Kugelfläche vom Radius s **integrierten** Dichten:

$$\varrho = s^2 \int\int \psi\, \psi^* \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = s^2 R^2_{\text{norm}}. \tag{8}$$

Die entstehenden Figuren sind in mehrfacher Hinsicht lehrreich:

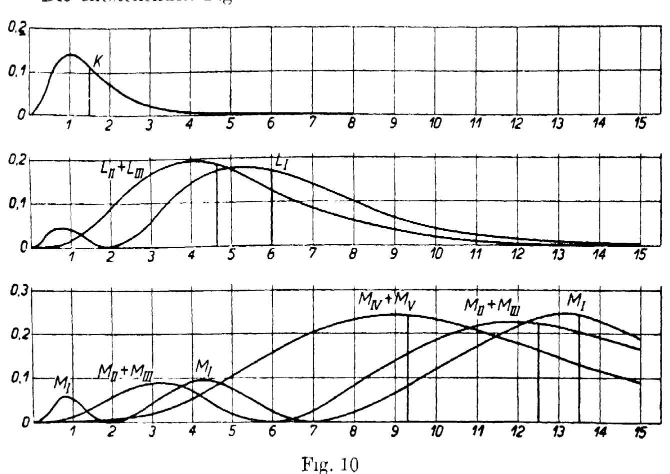


Fig. 10

Veranschaulichung der Dichte-Verteilung in den verschiedenen Eigenzuständen. Als Ordinate ist die Funktion s^2F^2 aufgetragen, wo F den gleichen Wert hat wie in Fig. 9. Die L-Kurven sind demnach vierfach (vgl. die Unterschrift zu Fig. 9), die M-Kurven neunfach überhöht.

Zunächst veranschaulichen sie, wie weit sich die „Ladungswolke" ausdehnt, in die sich die Elektronenladung e nach Schrödinger auflöst. Daß ϱ für $s = 0$ verschwindet, während ψ in mehreren der Fign. 9 bei $s = 0$ ein Maximum hatte, rührt natürlich von dem Faktor s^2 in (8) her. Von $s = 0$ aus steigt ϱ entweder direkt oder nach Überschreitung kleinerer Maxima zu einem Hauptmaximum an, um von da aus exponentiell ins Unendliche abzufallen.

Wir können für jede dieser Verteilungen eine Kugel von einem **mittleren Radius** s_m so definieren, daß sie die Gesamtladung in zwei gleiche Teile teilt. Die zugehörige Ordinate der Ladungsverteilung ist in die Figur eingetragen, sie liegt jeweils in der Nähe des Haupt-Maximums. Wenn wir dieses s_m kurzweg als Schalenradius ansprechen, so sehen wir, daß der

[1]) Diese Figuren, ebenso wie die Fig. 9, sind im wesentlichen einer Arbeit von L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **114**, 181 (1927), entnommen.

Radius der K-Schale am kleinsten, die beiden Radien der L-Schale größer und diejenigen der M-Schale am größten sind, ganz wie es den früheren Vorstellungen vom Schalenbau entspricht.

Besonders einfach ist die Zuordnung zwischen den früheren Kreisbahnen und unserem jetzigen Bilde. Diese Kreisbahnen sind durch $n_r = 0$ gekennzeichnet, entsprechen also nach der vorausgehenden Tabelle den Schalen K, $L_{II} + L_{III}$, $M_{IV} + M_V, \ldots$ Die zugehörigen Kurven in Fig. 10 haben ein und nur ein Maximum an der Stelle $s = 1$ bzw. 4 bzw. 9, ... Diese Stelle stimmt nach der Bedeutung von s genau mit dem Radius der Kreisbahn nach der alten Theorie überein.

§ 4

Mitbewegung des Kerns

Wir haben bisher das Kepler-Problem als Einkörper-Problem behandelt und gehen nun zu dem entsprechenden Zweikörper-Problem über. Dabei müssen wir uns nach Kap. I, § 6, E, in den Konfigurationsraum von sechs Dimensionen begeben, nämlich in den Raum der Koordinaten $x_1 y_1 z_1$ des Elektrons und $x_2 y_2 z_2$ des Kerns, aus denen sich die Schwerpunkts-Koordinaten $\xi \eta \zeta$ und die Relativ-Koordinaten $x y z$ zusammensetzen. Die Wellenfunktion Ψ des Gesamtproblems zerlegt sich, wie wir sogleich zeigen werden, in die Wellenfunktion ψ der „Relativbewegung" und χ der „Schwerpunktsbewegung":

$$(1)\quad \begin{cases} \Psi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \psi(x y z)\,\chi(\xi \eta \zeta), \\ x = x_1 - x_2, \ldots \quad (m_1 + m_2)\,\xi = m_1 x_1 + m_2 x_2, \ldots, \end{cases}$$

wobei wir Elektronen- und Kernmasse mit m_1 und m_2 bezeichnet haben. Für ψ gilt die Differentialgleichung (I, 6. 13); wesentlich ist, daß die darin vorkommende potentielle Energie $V = -e^2/r$ nur von den Relativkoordinaten $x y z$ abhängt. Nach dem Schema:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial \xi} \;\Big|\; \frac{\partial}{\partial x_2} = -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial \xi}$$

folgt leicht:

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} = \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\chi + \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial \psi}{\partial x}\frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \frac{m_1}{(m_1 + m_2)^2}\psi\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2},$$

$$\frac{1}{m_2}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} = \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\chi - \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial \psi}{\partial x}\frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2}\psi\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2}.$$

In der Summe heben sich die mittleren Glieder rechts heraus und man erhält in der Schreibweise von (I, 6. 13)

$$\sum^{\alpha} \frac{1}{m_\alpha} \Delta_\alpha \psi = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \chi \Delta \psi + \frac{1}{m_1 + m_2} \psi \Delta \chi. \tag{2}$$

Hieraus folgt mit den Abkürzungen

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = m_1 + m_2, \tag{3}$$

als Differentialgleichung unseres Zweikörper-Problems:

$$\frac{1}{2m} \chi \Delta \psi + \frac{1}{2M} \psi \Delta \chi + \frac{1}{\hbar^2} (W - V) \psi \chi = 0, \tag{4}$$

wo sich das erste Δ auf die Relativ-Koordinaten $x\, y\, z$, das zweite Δ auf die Schwerpunkts-Koordinaten $\xi\, \eta\, \zeta$ bezieht.

Nunmehr läßt sich die Separation der beiden Bestandteile ψ und χ glatt vollziehen. Denkt man sich nämlich Gl. (4) durch $\psi \chi$ dividiert, so enthält lediglich das mittlere Glied die Koordinaten ξ, η, ζ. Dies Glied muß also gleich einer Konstanten sein. Bezeichnen wir diese Konstante mit $-k^2/2M$ und definieren wir eine zweite Konstante W_t (Energie der Translation) mittels der Gleichung

$$W_t = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}, \tag{5}$$

so entstehen die zwei Gleichungen

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \zeta^2} + k^2 \chi = 0, \tag{6}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W - W_t + \frac{e^2}{r}\right) \psi = 0. \tag{7}$$

Gl. (6) ist die **Wellengleichung des kräftefreien Massenpunktes.** Sie unterscheidet sich von Gl. (2.1) in Kap. I nur dadurch, daß in unserer jetzigen Definition (5) von k die dortige „Teilchenmasse" m ersetzt ist durch die „Schwerpunktsmasse" $M = m_1 + m_2$. Unser jetziges k bedeutet die Wellenzahl der Schwerpunkts-Bewegung und bleibt unbestimmt wegen der Willkür in der Wahl des Bezugs-Systems. Gl. (7) andererseits ist mit Gl. (1. 1) in diesem Kapitel identisch, bis auf die Ersetzung von W durch $W - W_t$. Infolgedessen überträgt sich alles von dem Ein- auf das Zweikörper-Problem, was wir über Eigenwerte und Eigenfunktionen abgeleitet haben; insbesondere bleibt die Spektral-Gleichung (1. 10) erhalten, bis auf den Ersatz von W durch $W - W_t$ und der früheren Elektronenmasse m durch unsere jetzige, in (3) definierte „resultierende (oder reduzierte) Masse" m. Der erstere

Umstand hat keinen Einfluß auf die Lage der Spektrallinien und bedeutet nur eine andere Normierung des Balmer-Terms; bei der Bildung von Term-Differenzen hebt sich die Konstante W_i heraus. Der zweite Umstand dagegen äußert sich in der modifizierten Bedeutung der Rydberg-Konstante R:

$$R = \frac{m e^4}{2 h^3} = \frac{m_1}{1 + m_1/m_2} \frac{e^4}{2 h^3} \tag{8}$$

Auf die schöne spektroskopische Bestätigung dieser Formel (durch die kleinen Abstände der Balmer- und Pickering-Linien, Bd. I, Kap. 2, S. 103) brauchen wir hier nur hinzuweisen. Die neue Theorie gibt davon ebensogut und mittels derselben Formeln Rechenschaft wie die alte Theorie.

Nur die Deutung ist jetzt nicht mehr so unmittelbar anschaulich wie früher. Wir können nicht mehr von den diametral zum Schwerpunkt gelegenen Bahnorten von Kern und Elektron reden. Und doch kann kein Zweifel sein, daß unser jetziges Resultat ebenso wie das frühere auf dem Schwerpunktssatz der Mechanik beruht. Dieser behält seinen Platz auch in der Mikromechanik, wenn er sich hier auch nicht auf Massenpunkte, sondern auf kontinuierliche Massenverteilungen bezieht (vgl. Kap. III, § 2).

Wir wollen noch die Frage beantworten, welche „Ladungswolke" dem Kern im Zweikörper-Problem zuzuschreiben ist: [daß die Ladungswolke des Elektrons relativ zum Kern wesentlich dieselbe bleiben muß wie im Einkörper-Problem, geht aus der gegen früher unveränderten Wellengleichung (7) hervor]. Bei dieser Gelegenheit werden wir die in Gl. (I, 7. 24) gegebene Vorschrift erläutern, welche bei mehreren Ladungspunkten die jedem einzelnen zuzuschreibende Ladungsverteilung definiert. Sie lautete, sogleich auf den Fall unseres Zweikörper-Problems spezialisiert: Man halte die Koordinaten $x_2\, y_2\, z_2$ des Kerns fest und integriere die Norm der Eigenfunktion Ψ über alle möglichen Koordinaten $x_1\, y_1\, z_1$ des Elektrons. Mit e multipliziert erhält man so die Dichte ϱ_2 der Ladungswolke des Kerns im Punkte $x_2\, y_2\, z_2$. Das liefert in unserem Falle nach Gl. (1)

$$\begin{cases} \varrho_2 = e \iiint d x_1\, d y_1\, d z_1\, |\Psi|^2 \\ = e \iiint d x_1\, d y_1\, d z_1\, |\psi(x\, y\, z)|^2\, |\chi(\xi\, \eta\, \zeta)|^2. \end{cases} \tag{9}$$

Es ist aber $\chi(\xi\,\eta\,\zeta)$ eine Exponentialfunktion vom Typus (I. 2. 5) und daher $|\chi(\xi\,\eta\,\zeta)|^2$ eine Konstante, die vor das Integral gezogen werden kann. Ferner können wir statt $x_1 \ldots$ als Integrationsvariable $x = x_1 - x_2$ einführen, also statt (9) schreiben:

$$\varrho_2 = e\, |\chi(\xi, \eta, \zeta)|^2 \iiint d x\, d y\, d z\, |\psi|^2.$$

Das hier verbleibende Integral ist aber nach der Normierungs-Bedingung gleich 1. Somit ergibt sich

$$\varrho_2 = e\,|\chi(\xi, \eta, \zeta)|^2 = \text{Const}:$$

Die Ladungswolke des Kerns ist gleichmäßig über den ganzen unendlichen Raum verteilt, und zwar natürlich mit der Dichte Null, da ja zu fordern ist

$$\int \varrho_2 \, d\tau_2 = e.$$

§ 5

Auswahlregeln und Intensitätsfragen beim Kepler-Problem

Während wir bisher die Zustände des Wasserstoff-Spektrums einzeln untersucht haben, wenden wir uns nun zu den Übergängen zwischen zwei Zuständen, kombinieren also zwei Eigenfunktionen. Wir nennen diese, indem wir zum Kepler-Problem von drei Freiheitsgraden zurückkehren,

$$\psi_{n\,l\,m} \quad \text{und} \quad \psi_{n'\,l'\,m'}.$$

Die Koordinaten-Matrixelemente (elektrische Momente M) hängen daher von sechs Quantenzahlen ab. Wir benutzen die bequeme Schreibweise aus Kap. I, § 8, Gl. (7b) und fassen die x- und y-Koordinate komplex zusammen zu $x + i\,y$, $i = \sqrt{-1}$. Wir erhalten so:

$$(1) \qquad \begin{cases} (n\,l\,m\,|\,x + i\,y\,|\,n'\,l'\,m') = \int r \sin\vartheta \, e^{i\varphi} \, \psi_{n\,l\,m} \, \psi^*_{n'\,l'\,m'} \, d\tau, \\ (n\,l\,m\,|\,z\,|\,n'\,l'\,m') = \int r \cos\vartheta \, \psi_{n\,l\,m} \, \psi^*_{n'\,l'\,m'} \, d\tau. \end{cases}$$

Der Vollständigkeit wegen sei bemerkt, daß die Differentialgleichung des Kepler-Problems selbstadjungiert ist und daß daher die zu $\psi_{n'\,l'\,m'}$ adjungierte Eigenfunktion, die wir nach I, § 7, zu benutzen hatten, gleich der konjugierten ψ^* ist.

Die Integrale (1) lassen sich je in einen r-Bestandteil und einen (ϑ, φ)-Bestandteil separieren. Letzterer stimmt in beiden Integralen mit den Matrixelementen des Rotators

$$(\xi + i\,\eta)_{l\,m\,l'\,m'} \quad \text{bzw.} \quad \zeta_{l\,m\,l'\,m'}$$

in Kap. I, § 9, Gl. (33) genau überein. Infolgedessen können wir die diesbezüglichen Auswahlregeln direkt aus den dortigen Gln. (34) und (35) übernehmen. Es sind nur folgende Übergänge erlaubt:

$$(2) \qquad l \to l \pm 1, \qquad\qquad (2\text{a}) \qquad m \begin{cases} \nearrow m \\ \searrow m \pm 1 \end{cases}.$$

(2) ist die Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl, welche die ganze Theorie der Serienspektren beherrscht, (2a) die Auswahlregel

der äquatorialen oder magnetischen Quantenzahl, welche bei magnetischer Aufspaltung der Linien wirksam wird. Und zwar gehört der Übergang $m \to m$ zur z-Komponente des Matrixelementes, der Übergang $m \to m \pm 1$ zur $x \pm i\,y$-Komponente, wie S. 73 ausgeführt wurde.

Was sodann den radialen Bestandteil betrifft, so ist dieser in beiden Gln. (1) der gleiche; wir nennen ihn

$$(n\,l\,|r|\,n'\,l') = \int_0^\infty r^3 R_{n\,l} R_{n'\,l'}\, d\,r. \tag{3}$$

Hier sind die Größen R durch (1.16) gegeben, also von m bzw. m' unabhängig, was in der Schreibweise $R_{n\,l}$ sowie derjenigen des Matrixelementes (3) zum Ausdruck kommt. Für l' sind nach (2) nur die beiden Werte $l' = l \pm 1$ zu berücksichtigen. Es fragt sich nun, ob auch für den radialen Bestandteil eine Auswahlregel gilt, welche die Übergänge der Quantenzahl n_r oder, was dasselbe ist, der Hauptquantenzahl n beschränkt. Wir wissen, daß dies nicht der Fall ist; denn sonst gäbe es keine Serienspektren. Aber wir wollen es aus der Form des Ausdruckes (3) zu verstehen suchen.

Nach (3. 3) hängen die Argumente ϱ und ϱ' von $R_{n\,l}$ und $R_{n'\,l'}$ selbst noch von n bzw. n' ab; sie sind nämlich

$$\frac{2}{n}\,s \quad \text{bzw.} \quad \frac{2}{n'}\,s, \quad s = Z\,\frac{r}{a}\,. \tag{4}$$

Ausführlich geschrieben lautet (3) daher, mit Rücksicht auf die Darstellung (1.16)

$$\left\{\begin{aligned} &(n\,l\,|r|\,n'\,l') = C\,S, \quad C = \left(\frac{a}{Z}\right)^4 \left(\frac{2}{n}\right)^l \left(\frac{2}{n'}\right)^{l'}, \\ &S = \int_0^\infty s^{l+l'+3}\, L_{n+l}^{(2l+1)}\left(\frac{2}{n}\,s\right) L_{n'+l'}^{(2l'+1)}\left(\frac{2}{n'}\,s\right) e^{-\left(\frac{1}{n}+\frac{1}{n'}\right)s}\, d\,s. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Wenn eine Auswahlregel bestünde, müßte sie, nach dem Ursprung der bisherigen Auswahlregeln zu urteilen, aus der Orthogonalitäts-Bedingung der radialen Eigenfunktionen hervorgehen. Diese Bedingung heißt nach (2. 10) bei Benutzung der gleichen Integrationsvariabeln s:

$$\int_0^\infty s^{2l+2}\, L_{n+l}^{(2l+1)}\left(\frac{2}{n}\,s\right) L_{n'+l}^{(2l+1)}\left(\frac{2}{n'}\,s\right) e^{-\left(\frac{1}{n}+\frac{1}{n'}\right)s}\, d\,s = 0. \tag{6}$$

Es läßt sich aber (5) in keiner Weise auf (6) reduzieren, auch nicht durch die Wahl $l' = l$ (die übrigens wegen der azimutalen Auswahlregel ausgeschlossen ist). Die Orthogonalitäts-Bedingung läßt uns also hier im Stich und hat keine radiale Auswahlregel im Gefolge.

Der eben geschilderte Umstand erschwert auch eine allgemeine Berechnung der Intensitäten. Wir beschränken uns daher auf die einfachsten Fälle, die Lyman- und Balmer-Serie.

a) Bei der Lyman-Serie ist im Endzustande $n = 1$, also sicher $l = 0$. Im Anfangs-Zustande ist n' beliebig, aber nach (2) sicher $l' = 1$. Also haben wir

$$\text{(7)} \qquad \begin{cases} L_{n+l}^{(2l+1)}\left(\frac{2}{n}s\right) = L_1'(2s) = -1 & \text{[vgl. Fig. 8]}, \\ L_{n'+l'}^{(2l'+1)}\left(\frac{2}{n'}s\right) = L_{n'+1}'''\left(\frac{2}{n'}s\right). \end{cases}$$

Aus (5) ergibt sich daraufhin, wenn wir $2s/n' = x$ als neue Integrationsvariable wählen und weiterhin den Strich bei n' fortlassen:

$$\text{(8)} \qquad S = -\left(\frac{n}{2}\right)^5 \int_0^\infty x^4 L_{n+1}'''(x)\, e^{-\frac{n+1}{2}x}\, dx.$$

Zur Ausführung dieses Integrals bedienen wir uns des Kunstgriffes, daß wir in der Exponentialfunktion vorübergehend $\frac{1}{2}(n+1)$ durch eine beliebige Zahl α ersetzen und schreiben

$$\text{(9)} \qquad S = -\left(\frac{n}{2}\right)^5 \frac{d^4}{d\alpha^4} S_1, \quad S_1 = \int_0^\infty e^{-\alpha x} \frac{d^3}{dx^3} L_{n+1}(x)\, dx.$$

Dreimalige partielle Integration, bei der wir die vom Integralzeichen freien Glieder fortlassen können, da sie bei den folgenden Differentiationen nach α ohnehin fortfallen würden, verwandelt dies in

$$\text{(10)} \qquad S_1 = \alpha^3 \int_0^\infty e^{-\alpha x} L_{n+1}(x)\, dx;$$

mit Rücksicht auf die Darstellung (2.1) wird daraus

$$\text{(11)} \qquad S_1 = \alpha^3 \int_0^\infty e^{-(\alpha-1)x} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} (x^{n+1} e^{-x}).$$

Weitere partielle Integrationen liefern

$$S_1 = \alpha^3 (\alpha - 1)^{n+1} \int_0^\infty e^{-\alpha x} x^{n+1}\, dx.$$

Führt man $y = \alpha x$ als neue Integrations-Variable ein, so entsteht

$$S_1 = \frac{(\alpha - 1)^{n+1}}{\alpha^{n-1}} \int_0^\infty e^{-y} y^{n+1} \, dy = \frac{(\alpha - 1)^{n+1}}{\alpha^{n-1}} (n+1)!, \tag{12}$$

also wird nach (9)

$$S = -\left(\frac{n}{2}\right)^5 (n+1)! \frac{d^4 A}{d\alpha^4}, \quad A = \frac{(\alpha - 1)^{n+1}}{\alpha^{n-1}}. \tag{13}$$

Wir führen die Differentiation von A nach α sukzessive aus. Nach dreimaliger Differentiation hat man bei geeigneter Zusammenfassung:

$$A''' = \frac{(n+1)\, n\, (n-1)}{\alpha^4} \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{n-2}.$$

Daraus entsteht durch nochmalige Differentiation

$$A^{IV} = \frac{(n+1)!}{(n-2)!} \frac{\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{n-3}}{\alpha^6} (n + 2 - 4\alpha);$$

setzt man hier $\alpha = \frac{1}{2}(n+1)$ ein, so wird

$$A^{IV} = -2^6 n \frac{(n+1)!}{(n-2)!} \frac{(n-1)^{n-3}}{(n+1)^{n+3}},$$

also nach (13)

$$S = +2 n^6 \frac{[(n+1)!]^2}{(n-2)!} \frac{(n-1)^{n-3}}{(n+1)^{n+3}}. \tag{14}$$

Die Größe C aus Gl. (5) wird in unserem Falle ($n = 1$, $l = 0$ und $n' = n$, $l' = 1$ gesetzt):

$$C = \left(\frac{a}{Z}\right)^4 \cdot \frac{2}{n}. \tag{15}$$

Also ist nach (4):

$$(1, 0 | r | n, 1) = 4 n^5 \left(\frac{a}{Z}\right)^4 \frac{[(n+1)!]^2}{(n-2)!} \frac{(n-1)^{n-3}}{(n+1)^{n+3}}. \tag{16}$$

Zu diesem radialen Bestandteil des Matrixelementes haben wir einerseits den Winkel-Bestandteil hinzuzufügen, andererseits die Normierungs-Faktoren des Anfangs- und Endzustandes. Wir betrachten z. B. die z-Komponente des Matrixelementes [zweite Zeile von Gl. (1)], da wir voraussehen können, daß die x- und y-Komponente dasselbe Endresultat ergeben müssen. Was die magnetischen Quantenzahlen m und m' anlangt, so haben wir im Endzustande wegen $l = 0$ auch $m = 0$ zu setzen. Im Anfangszustande, wo $l' = 1$ war, müssen wir ebenfalls $m' = 0$ wählen,

weil anderenfalls, d. h. für $m' = \pm 1$, die z-Komponente verschwinden würde. Der Winkel-Bestandteil wird also:

$$(17)\qquad \int d\varphi \int \cos\vartheta\, P_0(\cos\vartheta)\, P_1(\cos\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta = 2\pi \int_0^\pi \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{4\pi}{3}.$$

Sodann benutzen wir zur Bestimmung der Normierungs-Faktoren Gl. (2.16). Sie ergibt

für den Endzustand $n = 1,\, l = 0,\, m = 0$

$$N^2_{1,0,0} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3,$$

für den Anfangszustand $n' = n,\, l' = 1,\, m' = 0$

$$N^2_{n,1,0} = \frac{3}{\pi}\left(\frac{Z}{a n}\right)^3 \frac{(n-2)!}{n\,[(n+1)!]^3},$$

somit

$$(18)\qquad N_{1,0,0} N_{n,1,0} = \frac{\sqrt{3}}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \sqrt{\frac{(n-2)!}{(n+1)!}}\, \frac{1}{n^2 (n+1)!}.$$

Indem wir (17) und (18) mit (16) multiplizieren und quadrieren, entsteht:

$$(19)\qquad M_z^2 = \frac{256}{3}\left(\frac{a}{Z}\right)^2 n^6 \frac{(n+1)!\,(n-1)^{2n-6}}{(n-2)!\,(n+1)^{2n+6}} = \frac{256}{3}\left(\frac{a}{Z}\right)^2 n^7 \frac{(n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}}.$$

Um von hieraus die Intensität J der Ausstrahlung zu erhalten, haben wir nach Anm. 1 von S. 56, Gl. (1) den Faktor $e^2/4\pi c^3 r^2$ hinzuzufügen und mit 2 zu multiplizieren, weil die Ausstrahlung in jeder Richtung sich aus den zwei dazu senkrechten Komponenten des Momentes $\vec{M}$ berechnet, die unter sich und mit M_z gleich sind. Die Bedeutung von $|M|^2$ ist dabei aus Gl. (6a) von S. 59 zu entnehmen: für die hier vorkommende Differenz $\omega_n - \omega_m$ schreiben wir im folgenden ω. Wir erhalten so:

$$(20)\qquad J = \frac{e^2 \omega^4 M_z^2}{\pi c^3 r^2}.$$

Nun ist für die n-te Linie der Lyman-Serie

$$\nu = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right),$$

also

$$(21)\qquad \omega = 2\pi\nu c = 2\pi c R \frac{(n-1)(n+1)}{n^2}.$$

Man erhält daher für die Intensität:

$$J = K \frac{(n-1)^{2n-1}}{n(n+1)^{2n+1}}, \quad K = \frac{256}{3}\left(\frac{e\,a}{Z}\right)^2 \frac{(2\pi c R)^4}{\pi c^3 r^2}. \tag{22}$$

Asymptotisch für $n \to \infty$ ergibt dies

$$J \sim \frac{1}{n^3}, \tag{23}$$

wie man bereits aus dem Korrespondenz-Prinzip für beliebige Serien folgern kann.

b) Bei der Balmer-Serie ist im Endzustande $n = 2$ und $l = 0$ oder 1. Im ersten Falle gilt nach den Auswahlregeln (1) für den Anfangszustand $l' = 1$, im letzteren Falle kann $l' = 2$ oder $l' = 0$ sein. Wir haben also drei Möglichkeiten, welche in der allgemeinen Theorie der Serienspektren als Hauptserie, erste und zweite Nebenserie charakterisiert werden:

$n = 2,\ l = 0$	$n = 2,\ l = 1$	$n = 2,\ l = 1$
$n' > 2,\ l' = 1$	$n' > 2,\ l' = 2$	$n' > 2,\ l' = 0$
$n'\,p \to 2\,s$	$n'\,d \to 2\,p$	$n'\,s \to 2\,p$
H. S.	I. N. S.	II. N. S.

Die Intensitäts-Rechnungen lassen sich auch hier nach dem bei der Lyman-Serie benutzten Verfahren durchführen, werden aber etwas umständlicher. Wir geben nur die Resultate an, wobei wir statt n' wieder n schreiben:

1. H.S. $\quad J = K \dfrac{4(n^2-1)(n-2)^{2n-2}}{n(n+2)^{2n+2}},$

2. I.N.S. $\quad J = K \dfrac{32\,n(n^2-1)(n-2)^{2n-3}}{3(n+2)^{2n+3}},$

3. II.N.S. $\quad J = K \dfrac{n(n-2)^{2n-2}}{3(n+2)^{2n+2}}.$

Als Summe aller drei Teilserien (nicht aufgelöste Feinstruktur) erhält man

$$1. + 2. + 3. \qquad J = K \frac{(n-2)^{2n-3}}{n(n+2)^{2n+3}}(15\,n^4 - 32\,n^2 + 16).$$

Die Formeln für die Lyman- und die summierte Balmer-Serie sind zuerst von W. Pauli berechnet und von Schrödinger[1]) mitgeteilt, zugleich mit einem allgemeinen Verfahren zur Reihendarstellung der betreffenden

[1]) Am Ende der III. Mitteilung, Ann. d. Phys. **80**, 437 (1926).

Matrix-Elemente. Sugiura[1]) hat die Rechnung vervollständigt und u. a. auf die Paschen-Serie $R\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{n^2}\right)$ erweitert. Die allgemeine Formel für den Übergang $n, l \rightarrow n', l-1$ hat Gordon[2]) in der Form hypergeometrischer Reihen aufgestellt. Die Teilserien der Balmerlinien und einer großen Zahl höherer Serien berechnete A. Kupper[3]) numerisch. Die Kenntnis der Teilserien ist erforderlich, um den Vergleich mit den besser beobachtbaren Alkali-Serien durchführen zu können. Absorptions-Messungen in der Haupt-Serie der Alkalien und deren theoretische Deutung verdankt man in erster Linie B. Trumpy[4]). Beim Wasserstoff selbst ist die Übereinstimmung zwischen Meßung und Theorie aus experimentellen Gründen weniger befriedigend[5]).

§ 6

Der Zeeman-Effekt. Dia- und Paramagnetismus

Der normale Zeeman-Effekt, wie er zuerst von H. A. Lorentz theoretisch begründet ist, tritt nach unserer heutigen Auffassung nur bei wirklichen Singulett-Linien auf. Das sind Übergänge zwischen zwei Zuständen, in deren jedem der resultierende Elektronenspin zu Null kompensiert ist, vgl. Bd. I, S. 350. Beispiel: Parhelium mit zwei Elektronen von entgegengesetzt gerichtetem Spin. Die Wasserstoff-Linien, bei denen man früher normalen Zeeman-Effekt vermutete, gehören nicht zu ihnen und zeigen in schwachen Magnetfeldern den anomalen Zeeman-Effekt der Alkalien; erst in starken Magnetfeldern nähern sie sich (vermöge des Paschen-Back-Effektes, Bd. I, Kap. VIII, § 7) dem Linientypus des normalen Zeeman-Effektes. Behandelt man aber den Zeeman-Effekt des Wasserstoffs nach der Schrödinger-Theorie, die den Spin nicht kennt, so kann man begreiflicherweise für alle Magnetfelder nichts anderes als den normalen Zeeman-Effekt finden. Dies werden wir in diesem Paragraphen zeigen. Am Schluß desselben werden wir sehen, wie man vom Ein-Elektronen-Problem, unter dauernder Vernachlässigung des Spins, zum Mehr-Elektronen-Problem der Singulett-Linien übergeht, wodurch erst das

[1]) Y. Sugiura Journ. de phys. **8**, 113 (1927).

[2]) W. Gordon, Ann. d. Phys. **2**, 1031, 1929; vgl. auch P. S. Epstein, Nat. Ac. **12**, November 1926, und L. M. McLean, Phil. Mag. **18**, 845 (1934).

[3]) Diss. München, Ann. d. Phys. **86**, 511 (1928); Korrekturen dazu bei L. R. Maxwell, Phys. Rev. **38**, 1664 (1931); vgl. auch F. G. Slack, ebenda **31**, 527 (1928) und H. Bethe, Handb. d. Phys. **24**, 1, 442ff.

[4]) ZS. f. Phys. **42**, 327 (1927); **44**, 575 (1927).

[5]) Literatur bei Bethe, l. c., S. 460 ff.

eigentliche Anwendungsgebiet der jetzt zu entwickelnden Formeln aufgezeigt wird. Für den wirklichen Zeeman-Effekt des Wasserstoffs und der Alkalien müssen wir auf die Dirac-Theorie, insbesondere auf Kap. 5, § 9, verweisen.

Die wellenmechanische Behandlung des **normalen Zeeman-Effektes** gründet sich auf Gl. (I, 6. 5a). Diese Gleichung bringt den Einfluß des Magnetfeldes durch das Glied ($\mathfrak{A}$ grad ψ) zum Ausdruck. Bei einem homogenen Magnetfelde H parallel der z-Achse setzen wir

$$\mathfrak{A}_x = -\tfrac{1}{2} H y, \quad \mathfrak{A}_y = \tfrac{1}{2} H x, \quad \mathfrak{A}_z = 0. \tag{1}$$

Dann wird nämlich nach der Formel $\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$:

$$\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0, \quad \mathfrak{H}_z = H.$$

Mit (1) berechnen wir

$$(\mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi) = \frac{H}{2}\left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x}\right). \tag{2}$$

Die rechts in der Klammer stehende Größe ist aber bei Einführung von Polar-Koordinaten r, ϑ, φ gleich $\partial \psi / \partial \varphi$, wie man leicht nachrechnet[1]). Also gilt auch:

$$(\mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi) = \frac{H}{2} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi},$$

und Gl. (I. 6. 5a) geht über in:

$$\Delta \psi - \frac{i e}{\hbar c} H \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \frac{2 \mu}{\hbar^2} (W - V) \psi = 0. \tag{3}$$

Dabei haben wir für die Elektronenmasse, um einer Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl m vorzubeugen, μ geschrieben. Zur Integration machen wir den (nicht nur für das Coulombsche, sondern für jedes sphärisch-symmetrische Potential V gültigen) Ansatz:

$$\psi = R P_l^m (\cos \vartheta) e^{i m \varphi}. \tag{4}$$

Die exponentielle Form der Abhängigkeit von φ ist hier notwendig und nicht, wie beim Kepler-Problem ohne Magnetfeld, nur durch Bequemlichkeits-Rücksichten diktiert. Denn wir könnten Gl. (3) wegen des Gliedes mit $\partial \psi / \partial \varphi$ überhaupt nicht durch Separation lösen, wenn wir $\genfrac{}{}{0pt}{}{\cos}{\sin} m \varphi$ statt $e^{i m \varphi}$ schreiben würden. Wir haben hier zum ersten Male einen Fall vor uns, wo die komplexe Form von ψ durch die Natur des Problems bedingt ist.

---

[1]) Als Spezialfall einer viel allgemeineren Rechnung in Zusatz 12, Gl. 16.

Tragen wir (4) in (3) ein, so entsteht als Differentialgleichung fur ψ:

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{W + \frac{h e H}{2\mu c} m - V\right\}\psi = 0. \tag{5}$$

Diese Gleichung nimmt die gewöhnliche Form der Schrödinger-Gleichung an, wenn wir darin substituieren:

$$W + \frac{h e H}{2\mu c} m = W_0. \tag{6}$$

W_0 bedeutet die Energie in dem entsprechenden Problem ohne Magnetfeld. Infolgedessen übertragen sich alle Ergebnisse des § 1 uber Eigenwerte und Eigenfunktionen: Die Zustände mit und ohne Magnetfeld unterscheiden sich nur durch den Wert der Energie, nicht durch die Form der Eigenfunktionen. Dies ist das wellenmechanische Analogon des Larmorschen Satzes. Fuhren wir noch die Larmor-Präzession ein [Bd. I, S. 350, Gl. (2)]:

$$\omega_L = \frac{|e| H}{2\mu c}, \tag{7}$$

so besagt[1]) Gl. (6)

$$W = W_0 + h\,\omega_L\, m. \tag{8}$$

Von der raumlichen ψ-Funktion in (4) gehen wir uber zu der raum-zeitlichen Funktion u durch Multiplikation mit

$$e^{-i\omega t}, \quad \omega = \frac{W}{h} = \frac{W_0}{h} + \omega_L\, m, \tag{9}$$

wobei das negative Vorzeichen von i mit dem negativen Vorzeichen von i in Gl. (3) korrespondiert (vgl. hierzu S. 15). Wir erhalten so aus (4)

$$u = R\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i(m\varphi - \omega t)}. \tag{10}$$

Der Zustand laßt sich hiernach beschreiben als eine zirkulare Schwingung, welche um die Richtung der magnetischen Kraftlinien umläuft. Die Schwingungsphase ist $m\varphi - \omega t$, die Phasengeschwindigkeit also

$$a = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\omega}{m}. \tag{11}$$

Wir wissen aber (vgl. z. B. S. 12), daß die Phasengeschwindigkeit nur eine Rechengröße ist und von der zufalligen Normierung der Energie abhängt. Wir gehen daher zur Gruppengeschwindigkeit uber.

[1]) Man beachte, daß in den vorangehenden Gln. (3) bis (6) e mit negativem Vorzeichen zu rechnen ist. Dies geht aus Kap. I, § 6 B und insbesondere aus Zusatz 3 hervor. Zum Unterschiede davon bedeutet $|e|$ in Gl. (7) den numerischen Wert der Elektronenladung.

Vergleicht man unseren Ansatz (10) für die fortschreitende zirkulare Welle mit dem Ansatz (10) in Kap. I, § 2, für die fortschreitende lineare Welle, so erkennt man, daß m die Stelle der früheren Wellenzahl k vertritt. In der Tat bedeutet ja m die Anzahl der Wellen, die auf den Winkel 2π kommen, so wie k die Anzahl Wellen bedeutet, die auf die Länge 2π entfallen. Will man also zur Phasengeschwindigkeit a die zugehörige Gruppengeschwindigkeit b berechnen, so hat man nach (I. 2. 14) zu bilden

$$b = \frac{d\omega}{dm}.$$

Der rechts stehende Differentialquotient ist aus Gl. (9) zu entnehmen, welche sozusagen das Dispersionsgesetz für unsere zirkulare Welle angibt, d. h. die Abhängigkeit der Frequenz von der „Wellenzahl" m. Diese ergibt, da W_0 von m unabhängig ist:

$$b = \frac{d\omega}{dm} = \omega_L, \tag{12}$$

in Worten: Die Gruppengeschwindigkeit unserer zirkularen Welle ist gleich der wohlbekannten Winkelgeschwindigkeit der Larmor-Präzession. Es liegt nahe, wie bei der ebenen Welle in Kap. I aus der Gruppengeschwindigkeit auf die Bewegung der Materie zu schließen, also anzunehmen, daß die Larmor-Präzession auch jetzt als Elektronen-Umlauf zu deuten sei. Wir kommen hierauf unten bei Gl. (20) zurück.

Zunächst muß noch eine gewisse Schwierigkeit aus dem Wege geräumt werden: Wir haben in Gl. (12) nach der Quantenzahl m differentiert, wie wenn es sich um eine kontinuierlich veränderliche Größe handelte, während doch m durch die Eindeutigkeits-Forderung für ψ ganzzahlig festgelegt ist. Zur Auflösung dieses Widerspruchs müssen wir auf die allgemeinen Erörterungen in Kap. III vorausgreifen. Wir werden dort zeigen: Wenn die Energie als Eigenwert scharf bestimmt ist, wird die Zeit-Koordinate des Elektrons unbestimmt und die Bahn-Vorstellung verwaschen. Wollen wir jetzt umgekehrt etwas über den Umlauf des Elektrons erfahren, so müssen wir die scharfe Bestimmung der Energie aufheben. Nach Gl. (8) kommt m in der Energie W vor; indem wir m kontinuierlich variieren, wird auch W kontinuierlich verändert. Dies ist notwendig, damit wir überhaupt von einer Gruppengeschwindigkeit als Umlaufsgeschwindigkeit des Elektrons sprechen können. Wir sehen also, daß die scheinbar unerlaubte Differentiation nach m zusammenhängt mit der in Kap. III zu besprechenden „Unschärfe-Relation".

Übrigens tritt dieselbe Schwierigkeit schon bei der geradlinigen Bewegung des Elektrons auf. Auch hier wird ja nach de Broglie die Ge-

schwindigkeit v des Elektrons durch Differentiation nach der Wellenlänge λ (bzw. ihrem Reziproken, der Wellenzahl k) gewonnen. Dabei ist λ zwar kontinuierlicher Werte fähig, solange wir das Elektron im unbegrenzten Raume betrachten; sofern wir es aber in einen Hohlraum eingeschlossen denken, sind auch hier die λ diskret festgelegt, analog zu unserem m im Zeeman-Effekt. Die Zuordnung der Gruppengeschwindigkeit v zur Elektronenwelle erfordert also auch im Falle des Hohlraums die Aufhebung dieser diskreten Festlegung und macht es nötig, der Wellenlänge λ, ebenso wie unserem m, einen kontinuierlichen Spielraum zuzuschreiben.

Wir können nun leicht zeigen, daß unsere wellenmechanische Behandlung des normalen Zeeman-Effektes alle Resultate enthält, die wir in Bd. I, Kap. 6, § 1, aus der früheren Theorie abgeleitet hatten. Nach Gl. (8) ist die magnetische Zusatz-Energie ΔW gegeben durch

$$\Delta W = W - W_0 = h\,\omega_L\, m. \tag{13}$$

Dies ist (von kleinen Änderungen in der Bezeichnung abgesehen) mit Gl. (22) von S. 355 in Bd. I identisch. Indem wir die Differenz zwischen einem Anfangs-Zustande 1 und einem End-Zustande 2 nehmen, erhalten wir für die magnetische Änderung der Schwingungszahl ν nach der Frequenz-Bedingung

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W_1 - \Delta W_2}{h} = \frac{m_1 - m_2}{2\pi}\,\omega_L,$$

oder mit Rücksicht auf (7)

$$\Delta\nu = (m_1 - m_2)\,\frac{|e|}{\mu}\,\frac{H}{4\pi c}. \tag{13a}$$

Dies ist die frühere Gl. (24) von S. 356 in Bd. I.

Die Überlegenheit der neuen Methode gegenüber der alten zeigt sich nun aber darin, daß wir jetzt auch die Auswahl- und Polarisationsregeln aus demselben mathematischen Schema erhalten wie die Energiewerte. Da die Eigenfunktionen und die mit ihnen gebildeten Matrixelemente der Koordinaten dieselben sind wie beim Kepler-Problem ohne Magnetfeld, können wir uns bezüglich der Auswahlregel für m auf § 6, Gl. (2) berufen. Diese besagt, daß nur die Übergänge

$$m \begin{cases} \nearrow m \\ \searrow m \pm 1 \end{cases}$$

mit einer von Null verschiedenen Intensität (als Dipol-Strahlung[1]) auftreten können. Gleichzeitig können wir die zugehörigen Polarisationen aus der an gleicher Stelle angegebenen Zuordnung dieser Übergänge zu der z-Komponente bzw. der $x + iy$-Komponente des Matrixelementes entnehmen. Beim Übergange $m \to m$ entsteht hiernach eine **Schwingung, die linear nach der z-Achse** (= Achse des Magnetfeldes) **polarisiert**

ist, beim Übergang $m \to m \pm 1$ je eine zirkulare Schwingung in der Ebene senkrecht zum Magnetfelde. Im ersten Falle wird $m_1 - m_2 = 0$ und nach Gl. (13) $\Delta\nu = 0$; im zweiten Falle ist $m_1 - m_2 = \pm 1$, also nach (13)

$$\Delta\nu = \pm \frac{e}{\mu} \frac{H}{4\pi c}. \tag{18b}$$

Damit haben wir das normale Lorentzsche Triplett abgeleitet, entsprechend Fig. 85 von S. 348 in Bd. I. Man erhält nun auch durch Auswertung der betreffenden Matrix-Elemente die Intensitäten der drei Triplett-Komponenten, nämlich bei transversaler Beobachtung eine doppelt so große Intensität für die Mittelkomponente, als für jede der beiden Seitenkomponenten.

Dies folgt unmittelbar aus den Gln. (40) und (42) in Kap. I, § 9, wenn man berücksichtigt, daß bei transversaler Beobachtung z. B. in der y-Richtung nur die ξ-Komponente, also nur die Hälfte der in (42) berechneten Intensität wahrgenommen wird. Wir bemerken dazu ausdrücklich wie schon S. 75: Der Zeeman-Effekt unterscheidet nicht zwischen den verschiedenen m-Werten der Zustände, sondern nur zwischen den verschiedenen Übergangstypen $m \to m$, $m \to m-1$ und $m \to m+1$. Alle Übergänge $m \to m$ fallen in die Mittelkomponente, alle Übergänge $m \to m \pm 1$ in die eine oder andere Seitenkomponente zusammen. Daher sind bei der Intensitäts-Berechnung die nach m summierten Formeln (40), (42), l. c., nicht die unsummierten Formeln (38) zu benutzen.

In § 8 betrachteten wir die Ladungsdichte ϱ beim Kepler-Problem und verglichen ihre Ausdehnung in radialer Richtung mit den Bahn-Dimensionen der älteren Theorie. Wir wollen jetzt die Ladungsdichte beim Zeeman-Effekt betrachten und zwar insbesondere ihre Winkel-Abhängigkeit und diese vergleichen mit der von der älteren Theorie behaupteten räumlichen Orientierung der Bahnen. Nach Gl. (4) haben wir

$$\varrho = \psi\psi^* = R^2 \, [P_l^m(\cos\vartheta)]^2;$$

der φ-Bestandteil ist hier herausgefallen, der r-Bestandteil interessiert uns jetzt nicht. Wir beschäftigen uns also nur mit dem durch P^2 gegebenen ϑ-Bestandteil. Man hat der Reihe nach:

$l = 0,$	$m = 0,$	$P^2 = 1,$	keine Winkelabhängigkeit
$l = 1,$	$m = 0,$	$P^2 = \cos^2\vartheta,$	Bevorzugung von $\vartheta = 0$[1]),
	$m = \pm 1,$	$P^2 = \sin^2\vartheta,$	„ „ $\vartheta = \pi/2;$
$l = 2,$	$m = 0,$	$P^2 = (\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2})^2,$	„ „ $\vartheta = 0$ u. $\pi/2,$
	$m = \pm 1,$	$P^2 = 9\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta,$	„ „ $\vartheta = \pi/4$ u. $3\pi/4.$
	$m = \pm 2,$	$P^2 = 9\sin^4\vartheta,$	„ „ $\vartheta = \pi/2.$

[1]) Die zu $\vartheta = 0$ diametrale Richtung $\vartheta = \pi$ ist hinzuzudenken.

Die folgenden Figuren zeigen für ein gegebenes r die Dichte ϱ im Polar-Diagramm als Funktion des Winkels ϑ. Sie sind zu vergleichen mit den Fign. 29 in Bd. I, S. 133 (das dortige j entspricht unserem jetzigen l, das Analogon zu $l = 0$ unserer jetzigen Fig. 11 kam dort nicht in Betracht). Fig. 11a faßt die beiden Unterfälle von $l = 1$, nämlich $m = 0$ und $m = \pm 1$ zusammen und ist mit der früheren Fig. 29a zu vergleichen.

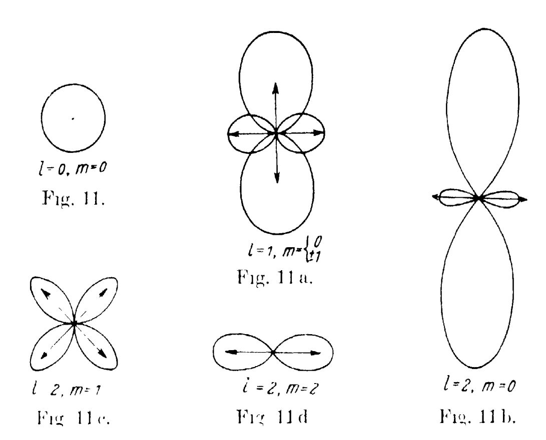


Fig. 11. Fig. 11a. Fig. 11c. Fig. 11d. Fig. 11b.

Die Fig. 11 bis 11 d sind maßstäblich gezeichnet für die „auf Eins normierten" Kugelfunktionen, d. h. unter Hinzunahme des Normierungsfaktors $N^2 = \frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}$ zu $(P_l^m)^2$. Nur Fig. 11 b ist im Verhältnis 2 : 1 gegen die übrigen Figuren verkleinert. Die Pfeile sind, wie im Text vermerkt, senkrecht gegen die Haupterstreckung der Figur eingetragen. Fig. 11 hat keinen Pfeil, weil seine Richtung unbestimmt wäre.

Wir haben zwei ausgezeichnete Richtungen für die Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit des Elektrons, nämlich $\vartheta = 0$ bzw. π und $\vartheta = \pi/2$. Die Normalen zu diesen Richtungen, die den Momentenpfeilen der früheren Figur entsprechen, sind auch jetzt durch Pfeile markiert. Diese Pfeile stimmen mit jenen überein, aber die Bahnebenen, die früher scharf gedacht waren, sind jetzt verwaschen. Die frühere Fig. 29b ist jetzt der Deutlichkeit wegen in die drei Fig. 11b, 11c, 11d auseinandergelegt. Der Pfeil in Fig. 11d hat die Richtung $\vartheta = 0$, derjenige in Fig. 11b ist unter $\vartheta = \pi/2$ gezeichnet (unter Nicht-Berücksichtigung des sekundären Maximums der Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit bei $\vartheta = \pi/2$); beide haben ihr Analogon in Fig. 29b. Die Pfeile in Fig. 11c sind unter $\vartheta = \pi/4$ und $\vartheta = 3\pi/4$ geneigt; sie haben ein ungefähres, aber nicht genaues

Analogon in den Pfeilen vom Neigungswinkel arc cos ($\pm \frac{1}{2}$) in Fig. 29b. So geht es fort: Die Zahl der ausgezeichneten Stellungen stimmt in beiden Theorien genau, ihre Lage ungefähr überein.

Wir kommen der Vorstellung der früheren Bahnumläufe näher, wenn wir jetzt neben der Dichte auch den damit zusammenhängenden Strom (spezifischen Strom j, über die ganze Ladungswolke verteilt) betrachten. Dieser ist gegeben durch Gl. (I. 7. 7). Wir berechnen die einzelnen Komponenten des Stromes nach den Richtungen der Polar-Koordinaten r, ϑ, φ. Zunächst ergibt sich

(17) $$j_r = j_\vartheta = 0.$$

Beim Beweise benutzen wir

(18) $$\operatorname{grad}_r = \frac{\partial}{\partial r}, \quad \operatorname{grad}_\vartheta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad \operatorname{grad}_\varphi = \frac{1}{r \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Wir bilden nach Gl. (4)

(18a) $$\begin{cases} u^* \operatorname{grad}_r u = R \dfrac{dR}{dr} [P_l^m(\cos\vartheta)]^2 & = u \operatorname{grad}_r u^*, \\ u^* \operatorname{grad}_\vartheta u = \dfrac{R^2}{r} P_l^m(\cos\vartheta) \dfrac{d}{d\vartheta} P_l^m(\cos\vartheta) & = u \operatorname{grad}_\vartheta u^*. \end{cases}$$

Daraus folgt, daß der erste Summand auf der rechten Seite von Gl. (I. 7. 7) in der r- und ϑ-Komponente verschwindet. Ebenso der zweite Summand. Denn es ist nach Gl. (1) und mit Rücksicht auf $x = r \sin\vartheta \cos\varphi$, $y = r \sin\vartheta \sin\varphi$:

(19) $$\begin{cases} \mathfrak{A}_r = \sin\vartheta \cos\varphi\, \mathfrak{A}_x + \sin\vartheta \sin\varphi\, \mathfrak{A}_y = 0, \\ \mathfrak{A}_\vartheta = \cos\vartheta \cos\varphi\, \mathfrak{A}_x + \cos\vartheta \sin\varphi\, \mathfrak{A}_y = 0. \end{cases}$$

Somit verschwindet auch der zweite Summand in (I. 7. 7); Gl. (17) ist also verifiziert.

Anders für die φ-Richtung. Für diese gilt

(19a) $$u^* \operatorname{grad}_\varphi u = \frac{i\, m\, R^2 [P_l^m(\cos\vartheta)]^2}{r \sin\vartheta} = \frac{i\, m\, |\psi|^2}{r \sin\vartheta} = -u \operatorname{grad}_\varphi u^*.$$

(19b) $$\mathfrak{A}_\varphi = -\sin\varphi\, \mathfrak{A}_x + \cos\varphi\, \mathfrak{A}_y = \tfrac{1}{2} H r \sin\vartheta.$$

Jetzt sind beide Glieder auf der rechten Seite von Gl. (I. 7. 7) von Null verschieden; diese Gleichung liefert (mit μ gleich Elektronenmasse):

(20) $$j_\varphi = \frac{h}{\mu} \frac{m\, |\psi|^2}{r \sin\vartheta} - \frac{e H}{2 \mu c} r \sin\vartheta\, |\psi|^2.$$

Das zweite Glied zeigt die dem Atom aufgeprägte Wirkung des Magnetfeldes. Wir erkennen darin die Larmor-Präzession ω_L aus Gl. (7) und können dafür schreiben

(20a) $$v\, |\psi|^2, \quad v = \omega_L\, r \sin\vartheta;$$

v ist die Linear-Geschwindigkeit, mit der die Dichte $\varrho = |\psi|^2$ um die Achse des Magnetfeldes herumgeführt wird, nämlich gleich der Winkelgeschwindigkeit (der früheren Gruppengeschwindigkeit $b = \omega_L$), multipliziert mit dem Abstand von dieser Achse, welcher für den Punkt r, ϑ, φ beträgt: $r \sin \vartheta$.

Das erste Glied von (20) dagegen zeigt die ordnende oder auswählende Wirkung des Magnetfeldes auf die im Atom ohnehin vorhandene elektrische Strömung oder, wie wir auch sagen können, die Strömung im Limes $H = 0$. Ohne Magnetfeld hätten wir keinen Grund, die Eigenfunktion mit $\exp(+ i m \varphi)$ vor derjenigen mit $\exp(- i m \varphi)$ zu bevorzugen. Wir hätten also auch $\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} m\varphi$ benutzen können, in welchem Falle der in (19a) berechnete Ausdruck $u^* \operatorname{grad}_\varphi u$ reell werden würde. Dann würde, ebenso wie die r- und ϑ-Komponente auch die φ-Komponente des Stromes im (entarteten) Kepler-Problem verschwinden. Erst das Magnetfeld unterscheidet die beiden Umlaufsrichtungen des Elektrons (d. h. die beiden Ansätze $e^{\pm i m \varphi}$) und verschafft ihnen im Zeeman-Effekt verschiedene Energieniveaus (Eigenwerte). Die vorstehende Rechnung ist also vollkommen legitim im Falle eines Magnetfeldes H und daher auch im Limes $H = 0$, wo die Eigenfunktionen des Zeeman-Effektes in die des Kepler-Problems übergehen, aber die Richtung des Magnetfeldes physikalisch ausgezeichnet bleibt. Dies entspricht durchaus dem Verfahren der älteren Theorie bei der räumlichen Quantelung: Wir mußten in Bd. I, Kap. II, § 8, das Kepler-Problem ausdrücklich als Lim $H = 0$ des magnetisch beeinflußten Problems auffassen.

Um den Vergleich mit den dortigen Ergebnissen quantitativ zu machen, gehen wir von der Strömung j_φ im Limes $H = 0$ über zu ihrem magnetischen Moment M, dessen Achse natürlich die Richtung $\vartheta = 0$ hat. Wir berechnen es nach der Regel: Magnetisches Moment = Stromstärke (elektromagnetisch) mal umflossener Fläche. Dem spezifischen Strome j_φ („Teilchenstrom") entspricht im „Querschnitt" $d\sigma$ (senkrecht zu φ) die Teilchen-Stromstärke $j_\varphi\, d\sigma$ und daher die elektrische Stromstärke $\frac{e}{c} j_\varphi\, d\sigma$ (e elektrostatisch gemessen); die umflossene Fläche ist $\pi r^2 \sin^2 \vartheta$. Der Beitrag von $d\sigma$ zum magnetischen Moment wird also nach dem ersten Gliede von Gl. (20) rechts:

$$dM = \frac{e}{\mu} \frac{h}{c} m |\psi|^2 \pi r \sin\vartheta\, d\sigma = \frac{e}{\mu} \frac{h}{4\pi c} m |\psi|^2 d\tau,$$

wo $d\tau = 2\pi r \sin\vartheta\, d\sigma$ den Rauminhalt der kreisförmigen Röhre bedeutet, die aus $d\sigma$ durch Rotation um die Achse $\vartheta = 0$ entsteht. Aufsummierung

aller solchen Beiträge liefert wegen der Normierungs-Bedingung $\int |\psi|^2 d\tau = 1$:

$$M = \frac{e}{\mu} \frac{h}{4\pi c} m. \tag{21}$$

Wir finden also genau m „Bohrsche Magnetonen" [vgl. Bd. I, S. 139, Gl. (13), wo j statt m und m statt μ geschrieben war]. Diese einfache wellenmechanische Begründung eines durch die frühere Quantentheorie geforderten Zusammenhanges sehen wir mit Fermi[1]) als eine schöne Bestätigung des Schrödingerschen Ansatzes für Strom und Ladung an.

Statt des magnetischen Momentes können wir in analoger Weise auch das Impulsmoment des Teilchenstromes berechnen, nach der Regel: Impulsmoment = Masse mal Teilchenstrom mal Radius des Stromkreises; das Impulsmoment $\mathfrak{M}$ ist dabei ebenso wie das magnetische Moment M um die z-Achse zu rechnen, der Radius also gleich $r \sin\vartheta$ zu setzen. Man erhält als Beitrag der kreisförmigen Röhre vom Rauminhalt $d\tau$ für Lim $H = 0$

$$d\mathfrak{M}_z = \mu j_\varphi r \sin\vartheta\, d\tau = \hbar m\, |\psi|^2 d\tau$$

und durch Aufsummieren aller Kreisröhren

$$\mathfrak{M}_z = \hbar m,$$

auch dies in Übereinstimmung mit der älteren Theorie, nach der $2\pi\mathfrak{M}_z$ gleich einem Vielfachen von h sein sollte.

Neben dieser Übereinstimmung müssen wir aber auch den Gegensatz hervorheben, der zwischen Wellenmechanik einerseits und räumlicher Quantelung in der älteren Theorie andererseits besteht. Nach letzterer sollte nicht nur $2\pi\mathfrak{M}_z$, sondern auch $2\pi\mathfrak{M}$ ($\mathfrak{M}$ = Gesamt-Drehimpuls) ein Vielfaches von h sein; so daß der Winkel $\alpha = (\mathfrak{M}\, z)$ wohldefiniert wäre, vgl. Bd. I, S. 132, Gl. (8). Das ist wellenmechanisch nicht mehr richtig: zugleich mit der Bahnvorstellung geht in der Wellenmechanik die Vorstellung einer definierten Richtung des Bahn-Impulsmomentes verloren; nur die durch das Magnetfeld ausgezeichnete Komponente $\mathfrak{M}_z$ bleibt quantenmäßig bestimmt. Den tieferen Grund hierfür werden wir im nächsten Kapitel, § 3, besprechen. —

Soviel über die ordnende Wirkung des Magnetfeldes. Wir kommen nun zu der dem Atom aufgeprägten Wirkung, die durch das zweite Glied von Gl. (20) dargestellt wird. Wir berechnen das diesem Gliede entsprechende magnetische Moment ebenso wie das zum ersten Gliede gehörende, indem wir mit

$$\frac{e}{c} \cdot d\sigma \cdot \pi r^2 \sin^2\vartheta$$

[1]) E. Fermi, Nature, Dezember 1926, S. 876.

(elektromagnetisch gemessene Elektronenladung mal Querschnitt mal umflossene Fläche) multiplizieren und über alle Kreisröhren vom Rauminhalt $d\tau = 2\pi r \sin\vartheta\, d\sigma$ integrieren. Es entsteht:

$$dM = -\frac{e^2 H}{2\mu c^2} |\psi|^2 \pi r^3 \sin^3\vartheta\, d\sigma = -\frac{e^2 H}{4\mu c^2} |\psi|^2 r^2 \sin^2\vartheta\, d\tau,$$

$$M = -\frac{e^2 H}{4\mu c^2}\Theta. \tag{22}$$

Hier ist

$$\Theta = \Theta_H = \int |\psi|^2 r^2 \sin^2\vartheta\, d\tau \tag{23}$$

das Trägheitsmoment der Teilchendichte $|\psi|^2$ um die Richtung des Magnetfeldes ($r \sin\vartheta$ = Abstand von dieser Richtung, d. h. von der z-Achse).

An den Formeln (22) und (23) ist aber noch eine statistische Korrektur vorzunehmen. Wir haben bei dem Ansatz (4) vorausgesetzt, daß die Symmetrieachse der Eigenfunktion ($\vartheta = 0$) mit der Achse des Magnetfeldes übereinstimmt. Das wird im allgemeinen (bei Zuständen, die nicht sphärisch symmetrisch sind) nicht der Fall sein. Wenn wir aber über alle Lagen des Atoms mitteln, so haben wir wegen der Gleichberechtigung der x, y, z-Achsen

$$\int \varrho x^2 d\tau = \int \varrho y^2 d\tau = \int \varrho z^2 d\tau = \tfrac{1}{3}\int \varrho r^2 d\tau = \tfrac{1}{3}\bar{\Theta}.$$

Hier bedeutet

$$\bar{\Theta} = \int \varrho r^2 d\tau \tag{24}$$

ein von der Lage des Atoms unabhängiges Maß seiner Dichteverteilung und es wird der Mittelwert unseres $\Theta = \Theta_H$ gleich $^2/_3\bar{\Theta}$. Aus (22) folgt daher durch Mittelbildung

$$M = -\frac{e^2 H}{6\mu c^2}\bar{\Theta}. \tag{25}$$

Setzen wir schließlich

$$\frac{M}{H} = \chi,$$

so ist χ die diamagnetische Suszeptibilität des Atoms (nach Multiplikation mit der Loschmidt-Zahl die diamagnetische Suszeptibilität pro Gramm Atom). Wir erhalten also aus (25) die berühmte Langevinsche Formel für den Diamagnetismus

$$\chi = -\frac{e^2 \bar{\Theta}}{6\mu c^2}. \tag{26}$$

Ihr Zusammenhang mit dem Zeeman-Effekt und der Larmor-Präzession tritt in unserer Ableitung klar hervor. Der Fortschritt, den die Wellen-

mechanik gegenüber der ursprünglichen klassischen Ableitung oder gegenüber der älteren Quantentheorie[1]) bedeutet, besteht nur in der schärferen Definition des Trägheitsmomentes durch die Ladungsdichte $\varrho = |\psi|^2$ in Gl. (23). --

Allerdings beziehen sich alle vorhergehenden Rechnungen nur auf Wasserstoff (und auch dieses nur unter Vernachlässigung des Elektronen-Spins). Wir müssen in aller Kürze zeigen, wie sie sich auf den wirklichen normalen Zeeman-Effekt ausdehnen lassen, der bei den Mehr-Elektronen-Singulett-Systemen (vgl. den Anfang dieses Paragraphen) auftritt. Wir denken uns zu dem Ende Gl. (3) für jedes Elektron einzeln hingeschrieben, wobei dann V außer dem Coulombschen Kern-Potential auch die Rückwirkung der übrigen Elektronen enthält, aber immer noch als reine Funktion von r angesehen werden darf (vgl. z. B. die Methode des self consistent field in Kap. X). Dann bleibt der Ansatz (4) und alle Folgerungen gültig, mit dem Unterschiede, daß man statt (13) für das i-te Elektron zu schreiben hat:

$$\Delta W_i = h\,\omega_L\,m_i. \tag{27}$$

m_i ist die zum i-ten Elektron gehörende magnetische Quantenzahl, ΔW_i sein Beitrag zur magnetischen Zusatzenergie. ω_L ist für alle Elektronen gleich. Die Energie-Beiträge addieren sich algebraisch, ebenso wie die magnetischen Quantenzahlen (vgl. hierzu Bd. I, S. 183, Gl. (8) mit $\sum m_s = 0$ für Singulett-Systeme). Aus (27) folgt also durch Summation wieder die charakteristische Formel (13) des normalen Zeeman-Effektes mit m als resultierender magnetischer Quantenzahl.

Auch die Ströme und Dichten der einzelnen Elektronen addieren sich algebraisch (was nicht im Widerspruch dazu steht, daß die Wellenfunktionen ψ_i sich multiplikativ zu der resultierenden Wellenfunktion $\psi = \prod_i \psi_i$ zusammensetzen). Aus (20) folgt daher durch Summation über alle Elektronen der resultierende Strom j und durch Integration über den Konfigurationsraum die magnetischen Momente (21) und (25). (21) ist das paramagnetische Moment des Atoms mit m als resultierender magnetischer Quantenzahl; aus ihm berechnet sich die paramagnetische Suszeptibilität und die Curiesche Konstante im wesentlichen nach den in Bd. I, S. 552 dargestellten Regeln — alles dies natürlich unter der Annahme, daß der resultierende Spin des Atoms verschwindet. Dagegen stellt (25) das vom Magnetfeld H dem Atom aufgeprägte diamagnetische Moment

---

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **2**, 201, (1920).

dar; die Darstellung (21) des Trägheitsmomentes $\overline{\Theta}$ durch die Verteilungsdichte ϱ bleibt auch im Falle eines Mehr-Elektronen-Systems gültig. Die durch (26) gegebene diamagnetische Suszeptibilität ist eine universelle Eigenschaft aller Materie. Sie tritt rein auf, wenn (21) verschwindet, z. B. im Zustande einer abgeschlossenen Schale, vgl. § 11.

§ 7

Das kontinuierliche Wasserstoff-Spektrum, seine Eigenwerte und Eigenfunktionen

Es ist ein besonders schöner, vom mathematischen Standpunkt aus überraschender Zug der Schrödingerschen Theorie, daß sie das kontinuierliche Spektrum durch einen einheitlichen analytischen Prozeß mit dem Linienspektrum des Wasserstoffs verbindet.

Ausgehend von Gl. (1.1), setzen wir die Eigenfunktion unter Hinzufügung eines Normierungsfaktors N an in der Form (1.2)

$$\psi = N\,R\,P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{i m \varphi} \tag{1}$$

und erhalten für den radialen Bestandteil R derselben die frühere Differentialgleichung (1.3). Während wir aber in § 1 ausschließlich den Fall $W < 0$ behandelten, setzen wir jetzt voraus:

$$W > 0. \tag{2}$$

Dann wird die Größe A in (1.3a) positiv; statt (1.4) haben wir daher zu setzen:

$$A = \frac{2m}{h^2}\,W = +\frac{1}{r_0^2}. \tag{3}$$

Das asymptotische Verhalten von R ergibt sich dann nach (1.3) (Vernachlässigung aller für $r \to \infty$ verschwindender Glieder) aus der Gleichung:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{R}{r_0^2} = 0, \quad R = e^{\pm i r/r_0}. \tag{4}$$

Eine Auswahl zwischen diesen beiden Lösungen ist nicht zu treffen, da keine von beiden für $r \to \infty$ unendlich wird (sie verschwinden sogar beide, wie eine genauere Abschätzung lehren wird). Wir setzen nun, analog zu (1.4a) und (1.5):

$$\varrho = 2ir/r_0 = 2i\sqrt{A}\,r, \quad R = e^{-\frac{\varrho}{2}}\,v \tag{5}$$

und finden für v die frühere Differentialgleichung (1.7). Der Ansatz (1.7a) liefert daraufhin, wie früher, als einzig möglichen charakteristischen Expo-

nenten im Nullpunkt $\alpha = l$. v verhält sich also im Nullpunkt wie ϱ^l; wir wollen schreiben:

(6) $$v = \varrho^l w(\varrho), \quad w(\varrho) = a_0 + a_1 \varrho + \cdots.$$

Aber die „Polynom-Methode" versagt jetzt. Versuchen wir nämlich, das Abbrechen der in (6) angedeuteten Potenzreihe für w zu erzwingen, so würden wir für $\frac{B}{\sqrt{A}}$ einen imaginären Wert erhalten, was unserer jetzigen Annahme über A bzw. W widersprechen würde. Infolgedessen bleibt W unbestimmt. Alle positiven Werte von W sind mögliche Eigenwerte. Wir haben ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten $W > 0$, welches sich an der Grenze $W = 0$ dem diskreten Spektrum stetig anschließt.

Wir beschäftigen uns mit der analytischen Darstellung des radialen Bestandteils R der kontinuierlichen Eigenfunktion. Nach (5) und (6) ist:

(7) $$R = e^{-\frac{\varrho}{2}} \varrho^l w(\varrho).$$

Dies vergleichen wir mit der früheren Darstellung (1. 16), in der unser jetziges $w(\varrho)$ vertreten war durch $L_{n+l}^{(2l+1)}$. Letztere Größe war ein Polynom des reellen Argumentes ϱ, während unser jetziges w eine transzendente Funktion (nicht abbrechende Potenzreihe) des imaginären Argumentes ϱ ist. Aber beide Funktionen genügen derselben Differentialgleichung (1. 13) und sind daher analytisch verwandt.

Wir müssen zunächst die jetzige Bedeutung der in (1. 13) vorkommenden Zahl n feststellen. Wir lesen sie aus den Gln. (1. 9a) und (1. 3a) ab:

(8) $$n = \frac{B}{\sqrt{-A}} = \frac{m Z e^2}{i \hbar^2} \Big/ \sqrt{\frac{2 m W}{\hbar^2}}.$$

Hier drücken wir W aus durch den Impuls p bzw. die Wellenzahl k eines freien Elektrons der gleichen Energie:

(9) $$W = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Wir erhalten dann aus (8)

(10) $$n = \frac{m Z e^2}{i \hbar^2 k} = \frac{Z}{i k a};$$

hier ist a der Wasserstoff-Radius der elementaren Theorie:

(10a) $$a = \frac{\hbar^2}{m e^2}.$$

Die Hauptquantenzahl n des diskreten Spektrums geht also im kontinuierlichen Spektrum in eine unganze, rein imaginäre Zahl über. Dies

beleuchtet formal den Übergang des früheren Polynoms L in die transzendente Funktion w. Gleichzeitig ergibt sich bei dieser Bedeutung von n nach (1. 18) als Argument unserer kontinuierlichen Eigenfunktion

$$\varrho = 2\,i\,k\,r. \tag{11}$$

Wir schreiben jetzt unser früheres Polynom L_n in eine solche Form um, daß wir darin n durch unseren unganzen Wert (10) ersetzen können. Dabei ist es bequem, die Normierung von L_n in der Weise abzuändern, daß nicht der Koeffizient der höchsten Potenz gleich $(-1)^n$ ist, vgl. (2. 7), sondern der Koeffizient der niedrigsten Potenz ϱ^0 gleich 1 wird. Wir haben dann statt (2. 1) zu setzen:

$$L_n(\varrho) = \frac{e^{\varrho}}{n!}\frac{d^n}{d\varrho^n}(\varrho^n e^{-\varrho}). \tag{12}$$

Nun gilt nach dem Cauchyschen Satz für jede analytische Funktion f:

$$f(\varrho) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{f(z)}{z-\varrho}\,d\,z,$$

wenn das Integral auf irgendeinem geschlossenen Wege um die Stelle $z = \varrho$ im positiven Sinne herum erstreckt wird. Daraus folgt

$$\frac{1}{n!}\frac{d^n f(\varrho)}{d\varrho^n} = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{f(z)}{(z-\varrho)^{n+1}}\,d\,z. \tag{13}$$

Machen wir hier $f(\varrho) = \varrho^n e^{-\varrho}$ und multiplizieren mit e^{ϱ}, so wird die linke Seite von (13) mit der rechten Seite von (12) identisch. Wir können also statt (12) schreiben:

$$L_n(\varrho) = \frac{1}{2\pi i}\,e^{\varrho}\oint z^n e^{-z}(z-\varrho)^{-n-1}\,d\,z. \tag{14}$$

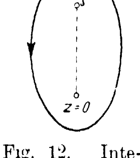


Fig. 12. Integrationsweg für die ganze transzendente Funktion $L_n(\varrho) = F(-n, 1, \varrho)$ bei rein imaginärem $\varrho = 2\,i\,k\,r$.

In dieser Form bleibt die rechte Seite sinnvoll, wenn wir von dem ganzzahligen zu einem beliebigen n übergehen. Wir dürfen daher (14) als Lösung der Laguerreschen Differentialgleichung (1. 11) bei beliebigem n ansprechen.

Bezüglich des Integrationsweges in (14) ist folgendes zu bemerken: Er muß nicht nur den Punkt $z = \varrho$ umschließen, wie schon in (13) gefordert wurde, sondern auch den Punkt $z = 0$. Anderenfalls wäre der Weg bei einfachem Umlauf und unganzem n kein geschlossener; dagegen ist er auf dem in Fig. 12 gezeichneten Wege geschlossen, da die Verzweigung z^n bei $z = 0$ durch die Verzweigung $(z-\varrho)^{-n}$ bei $z = \varrho$ kompensiert wird.

Die Darstellung (14) vereinfacht sich etwas, wenn wir substituieren:

$$y = z - \varrho,$$

indem dann ϱ nur in einem, unter dem Integralzeichen stehenden Faktor vorkommt:

$$L_n(\varrho) = \frac{1}{2\pi i}\oint (y+\varrho)^n e^{-y} y^{-n-1}\, dy. \tag{15}$$

Als Integrationsweg dient jetzt der die Punkte $y = 0$ und $y = -\varrho$ umlaufende geschlossene Weg der Fig. 13; auf die Bedeutung der beiden ins Unendliche reichenden Schleifen kommen wir sogleich zurück.

Wir erhalten eine mehr symmetrische Darstellung, wenn wir eine neue Integrations-Variable x einführen, indem wir setzen

$$y = \varrho\,(x - \tfrac{1}{2}), \quad y + \varrho = \varrho\,(x + \tfrac{1}{2}). \tag{15a}$$

Dann entsteht aus (15)

$$L_n(\varrho) = \frac{e^{\varrho/2}}{2\pi i}\oint (x+\tfrac{1}{2})^n (x-\tfrac{1}{2})^{-n-1} e^{-\varrho x}\, dx. \tag{16}$$

Der Integrationsweg in der x-Ebene führt um die beiden Verzweigungspunkte $x = \pm\frac{1}{2}$ herum.

Nach unserem Gedankengange ist es klar, daß die Integrale (14), (15), (16) der Laguerreschen Differentialgleichung (1. 11) genügen. Um dies zu verifizieren, würde man am bequemsten von der Darstellung (15) ausgehen, indem man die in der Differentialgleichung vorgesehenen Differentiationen nach ϱ unter dem Integralzeichen ausführt und partielle Integrationen anwendet, wobei die vom Integralzeichen freien Glieder bei geschlossenem Umlauf selbstverständlich fortfallen. Dasselbe gilt aber auch von den Schleifen der Fig. 13 (wir könnten sie als „quasi-geschlossene“ Wege bezeichnen). An den Enden dieser Schleifen verschwindet nämlich der Integrand wegen des Faktors exp $(-y)$, da hier y einen unendlich großen reellen Bestandteil hat; die vom Integralzeichen freien Glieder verschwinden also bei der partiellen Integration ebenfalls, und das Erfülltsein der Laguerreschen Differentialgleichung läßt sich, genau so wie bei geschlossenem Wege, verifizieren. Wir nennen die so entstehenden Lösungen der Laguerreschen Differentialgleichung

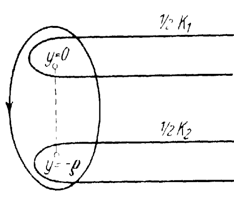


Fig. 13
Integrationswege für $L_n(\varrho)$, $\frac{1}{2}K_1(\varrho)$ und $\frac{1}{2}K_2(\varrho)$.

$$\tfrac{1}{2}K_1 \quad \text{und} \quad \tfrac{1}{2}K_2 \tag{17}$$

und lesen aus Fig. 13 ab:

$$L = \tfrac{1}{2}(K_1 + K_2). \tag{18}$$

Dieser Zusammenhang entspricht der uns bekannten Beziehung zwischen der Besselschen Funktion J und den Hankelschen Funktionen H_1 und H_2:

$$J = \tfrac{1}{2}(H_1 + H_2), \tag{19}$$

vgl. S. 24, Gl. (26). Ebenso wie J ist L eine ganze transzendente Funktion, ebenso wie H_1, H_2 haben K_1, K_2 im Nullpunkte eine Singularität. In der Tat: mit $\varrho = 0$ rucken die beiden Verzweigungspunkte der Fig. 13 zusammen; die Integrationswege fur K_1 und K_2 sind dann zwischen diese beiden Punkte „eingepflockt" und geben zu einer Singularität des Integrals Anlaß. Dagegen ist der Integrationsweg fur L auch bei verschwindendem ϱ frei beweglich und verlauft ausschließlich auf regularem Gebiet; zu einer Singularitat ist hier kein Anlaß vorhanden.

Irgend zwei unserer drei Funktionen L, K_1, K_2 konstituieren die vollstandige Losung der Laguerreschen Differentialgleichung, ebenfalls in Analogie zur Besselschen Differentialgleichung und ihren drei partikularen Losungen J, H_1, H_2.

Wir benutzen jetzt unsere Darstellung (15) zur Ableitung von Reihen-Entwicklungen, einer uberall konvergenten Reihe fur L nach aufsteigenden Potenzen von ϱ, und je einer semikonvergenten Reihe fur K_1 und K_2 nach absteigenden Potenzen von ϱ.

Nach Fig 13 konnen wir, wie auch das Argument ϱ in der komplexen Ebene liegen mag, den Integrationsweg so erweitern, daß auf ihm uberall $|y| > |\varrho|$ ist und daß daher die binomische Reihe

$$(y + \varrho)^n = y^n\left(1 + \binom{n}{1}\frac{\varrho}{y} + \binom{n}{2}\frac{\varrho^2}{y^2} + \cdots\right)$$

konvergiert. Gl. (15) liefert dann

$$L_n(\varrho) = \sum_0^n {}^{(k)} \binom{n}{k} \varrho^k \frac{1}{2\pi i} \oint e^{-y} y^{-k-1}\, d\,y. \tag{20}$$

Hier ist das Integral nach dem Cauchyschen Satz [Gl. (13) mit $\varrho = 0$, $f = e^{-y}$] gleich

$$2\pi i\,(-1)^k\, k!$$

Somit folgt nach (20)

$$L_n(\varrho) = \sum^k (-1)^k \binom{n}{k} \frac{\varrho^k}{k!} = 1 - n\frac{\varrho}{1!} + \frac{n(n-1)}{1\cdot 2}\frac{\varrho^2}{2!} - \cdots. \tag{21}$$

Diese Reihe fallt, wie es sein muß, unter die Form der confluenten hypergeometrischen Funktion. Vergleicht man namlich (21) mit (2. 20), so erkennt man unmittelbar die Gultigkeit der Beziehung:

$$L_n(\varrho) = F(-n, 1, \varrho), \tag{22}$$

welche die Beziehung (2. 24), in der n durch die ganze Zahl k und unsere transzendente Laguerresche Funktion L_n durch das Laguerresche Polynom L_k ersetzt war, sinngemäß erweitert.

Jetzt betrachten wir die obere Schleife der Fig. 13, welche die Funktion $\frac{1}{2} K_1$ darstellt. Setzen wir ϱ als groß voraus, so gilt für den inneren Teil der Schleife $|y| < |\varrho|$. Wir entwickeln daher jetzt

$$(y + \varrho)^n = \varrho^n \left(1 + \binom{n}{1} \frac{y}{\varrho} + \binom{n}{2} \frac{y^2}{\varrho^2} + \cdots \right)$$

und erhalten aus (15):

$$\frac{1}{2} K_1 = \sum_0^\infty {}^{(k)} \binom{n}{k} \varrho^{n-k} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-y} \, dy}{y^{n+1-k}}. \tag{23}$$

Hier benutzen wir eine Darstellung der Γ-Funktion, die vor der üblichen Eulerschen Darstellung der Γ-Funktion durch ein reelles Integral erhebliche Vorzüge hat (vgl. Zusatz 7):

$$\frac{1}{\Gamma(n+1)} = \frac{e^{i\pi n}}{2\pi i} \oint \frac{e^{-y} \, dy}{y^{n+1}}. \tag{24}$$

Die Integration ist hier über dieselbe Schleife zu erstrecken wie in (23), also beginnend im Unendlichen der positiv reellen Achse, den Nullpunkt im positiven Sinne umkreisend und ins Unendliche der positiv reellen Achse zurücklaufend. Dabei soll die Vieldeutigkeit von y^n so festgelegt werden, daß im Punkte $y = 1$ auf dem Anfangsaste $y^n = +1$ sei. Mit Rücksicht auf (24) lautet (23):

$$\frac{1}{2} K_1 = \sum {}^{(k)} \binom{n}{k} \varrho^{n-k} \frac{e^{-i\pi(n-k)}}{\Gamma(n+1-k)},$$

wofür wir nach Zusatz 7, Gl. (9) auch schreiben können:

$$\frac{1}{2} K_1 = \frac{(-\varrho)^n}{\Gamma(n+1)} \left(1 - \frac{n^2}{1!\,\varrho} + \frac{n^2 (n-1)^2}{2!\,\varrho^2} - \cdots \right). \tag{25}$$

Diese Reihe ist nicht konvergent, liefert aber, geeignet abgebrochen, das richtige asymptotische Verhalten von K_1 für $\varrho \to \infty$.

Zu K_2 übergehend betrachten wir die untere Schleife von Fig. 13, müssen dabei aber bedenken, daß wegen des in (18) geforderten Zusammenhanges zwischen L, K_1 und K_2 zur Darstellung (15) der Faktor

$$e^{-2\pi i (n+1)} = e^{2\pi i n}$$

hinzuzufügen ist. Nachdem wir nämlich y^n auf dem Anfangsaste der oberen Schleife festgelegt haben, definiert dieser Faktor die Bedeutung von y^n auf dem Endaste der oberen und daher auch auf dem Anfangsaste der unteren Schleife. Indem wir noch die Substitution $z = y + \varrho$

machen [also die umgekehrte wie beim Übergange von (14) zu (15)], haben wir zu entwickeln

$$(z-\varrho)^{-n-1} = (-\varrho)^{-n-1}\left(1 - \binom{-n-1}{1}\frac{z}{\varrho} + \binom{-n-1}{2}\frac{z^2}{\varrho^2} - \cdots\right)$$

und erhalten bei abermaliger Benutzung von (24):

$$\frac{1}{2}K_2 = e^{-2\pi i n} e^{\varrho} \sum_0^{\infty}{}^{(k)} (-\varrho)^{-n-1-k} \binom{-n-1}{k} \frac{e^{i\pi(n+k+1)}}{\Gamma(-n-k)}.$$

Hierfür schreiben wir nach Zusatz 7, Gl. (10):

$$\frac{1}{2}K_2 = \frac{e^{\varrho}}{\varrho}\frac{(+\varrho)^{-n}}{\Gamma(-n)}\left(1 + \frac{(n+1)^2}{1!\,\varrho} + \frac{(n+1)^2(n+2)^2}{2!\,\varrho^2} + \cdots\right). \tag{26}$$

Durch Addition von (25) und (26) folgt das asymptotische Verhalten von L, das wir in § 10 benötigen werden. —

Erst jetzt können wir zu dem eigentlichen Gegenstand dieses Paragraphen, den kontinuierlichen Eigenfunktionen des Kepler-Problems, zurückkehren. In dem radialen Teil R derselben, Gl. (7), berechnen wir $w = L_{n+l}^{(2l+1)}$ aus Gl. (15), indem wir hier $n+l$ für n schreiben und unter dem Integralzeichen die $(2l+1)$-malige Differentiation nach ϱ ausführen. Bei Unterdrückung eines Γ-Faktors und Hinzufügung[1]) des Faktors $(-i)^l$ kommt nach Gl. (7)

$$R = e^{-\varrho/2}(-i\varrho)^l \frac{1}{2\pi i}\oint (y+\varrho)^{n-l-1} e^{-y} y^{-n-l-1}\, dy, \tag{27}$$

mit dem in Fig. 18 für L eingezeichneten Integrationswege. Wir erhalten eine mehr symmetrische Darstellung durch die schon bei (16) benutzte Substitution

$$y = \varrho\,(x - \tfrac{1}{2}), \quad y + \varrho = \varrho\,(x + \tfrac{1}{2}),$$

nämlich

$$R = (i\varrho)^{-l-1}\frac{1}{2\pi}\oint (x+\tfrac{1}{2})^{n-l-1}(x-\tfrac{1}{2})^{-n-l-1} e^{-\varrho x}\, dx. \tag{28}$$

Eine ähnliche Darstellung kommt schon in der ersten Abhandlung Schrödingers vom Jahre 1926 vor.

Aus (27) ergibt sich die Entwicklung von R im Nullpunkte nach dem bei (21) angewandten Verfahren: Binomische Reihe für $(y+\varrho)^{n-l-1}$ unter der Voraussetzung $|\varrho| < |y|$, Auswertung der verbleibenden Integrale nach dem Cauchyschen Satz. Man findet leicht

$$R = -\frac{e^{-\varrho/2}(-i\varrho)^l}{(2l+1)!}\left(1 - \binom{n-l-1}{1}\frac{\varrho}{2l+2} + \binom{n-l-1}{2}\frac{\varrho^2}{(2l+2)(2l+3)} + \cdots\right). \tag{29}$$

[1]) Diese geschieht aus Realitätsgründen, vgl. unten hinter Gl. (32).

Andererseits bestimmen wir das asymptotische Verhalten von R fur $\varrho \to \infty$, indem wir zwei Teilfunktionen Q_1 und Q_2 betrachten, wobei

$$R = \tfrac{1}{2}(Q_1 + Q_2). \tag{30}$$

Dabei sind $\frac{1}{2} Q_1$ und $\frac{1}{2} Q_2$ durch dieselbe Formel (27) wie R gegeben bei abgeandertem Integrationswege: Statt des geschlossenen Weges in Fig. 13 ist die obere bzw. untere Schleife zu benutzen. Man erhält analog zu (25), (26):

$$\tfrac{1}{2} Q_1 = e^{-\varrho/2} \varrho^{n-1} \frac{e^{i\pi(n-l/2)}}{\Gamma(n+l+1)} \left(1 - \binom{n-l-1}{1} \frac{n+l}{\varrho} + \cdots\right), \tag{31}$$

$$\tfrac{1}{2} Q_2 = e^{\varrho/2} (-\varrho)^{-n-1} \frac{e^{-i\pi(n+l/2)}}{\Gamma(-n+l+1)} \left(1 + \binom{-n-l-1}{1} \frac{-n+l}{\varrho} + \cdots\right). \tag{32}$$

(32) entsteht aus (31) durch Vertauschung von ϱ, n, i mit $-\varrho, -n, -i$. Da ϱ und n rein imaginar sind, so heißt dies, daß Q_1 und Q_2 zueinander konjugiert sind. Daher ist R nach Gl. (30) reell, was sich auch an dem Integral (28) (Vertauschung von i, ϱ, n, x mit $-i, -\varrho, -n, -x$) einsehen läßt.

In erster Naherung verhalten sich Q_1 und Q_2 wie eine einlaufende bzw. auslaufende Kugelwelle. Man hat namlich nach (31) und (32) mit $\varrho = 2ikr$, Gl. (11):

$$Q_{1,2} = C e^{\pm i\gamma} \frac{e^{\mp ikr}}{\pm ikr}. \tag{33}$$

Hier ist gesetzt

$$\left\{\begin{aligned} C &= \frac{e^{\frac{\pi}{2}|n|}}{|\Gamma(n+l+1)|}, \quad \Gamma(\pm n + l + 1) = |\Gamma(n+l+1)|\, e^{\pm i\alpha}, \\ \gamma &= |n| \log 2kr + \alpha - \frac{\pi}{2} l. \end{aligned}\right. \tag{33a}$$

Dabei ruhrt das logarithmische Glied in γ her von dem Faktor

$$\varrho^n = e^{n \log(2ikr)} = e^{n\left(\log 2kr + i\frac{\pi}{2}\right)} = e^{-i|n| \log 2kr} \cdot e^{+\frac{\pi}{2}|n|}.$$

Wegen dieses logarithmischen Gliedes ist der Ausdruck „Kugelwelle" nicht ganz exakt, da die Phase γ noch von r, wenn auch schwach, abhängig ist. Der Ausdruck „einlaufende" und „auslaufende" Kugelwelle ist gemeint fur die Wahl des Zeitfaktors $e^{-i\omega t}$ und ware umzukehren fur den Zeitfaktor $e^{+i\omega t}$. Als erste Naherung fur die radiale Eigenfunktion R folgt aus (33):

$$R = \tfrac{1}{2}(Q_1 + Q_2) = C \frac{\sin(kr + \gamma)}{kr}. \tag{34}$$

Dieser Ausdruck gilt natürlich, ebenso wie die Ausdrucke (33), nur asymptotisch, wie schon daraus hervorgeht, daß er fur $r = 0$ unendlich wird, während doch R als Eigenfunktion überall endlich sein muß. In Wirklichkeit verschwindet R nach (29) wie r^l fur $r = 0$. Im Gegensatz dazu werden die Teilfunktionen Q_1 und Q_2 fur $r = 0$ unendlich; ihr Integrationsweg ist ja in Fig. 13 zwischen die singulären Punkte $y = 0$ und $y = \varrho$ eingeklemmt. Q_1 und Q_2 sind daher keine Eigenfunktionen, genugen aber derselben Differentialgleichung (1. 6) wie R und haben als fortschreitende Kugelwellen ihre gute physikalische Bedeutung.

§ 8

Orthogonalität und Normierung im kontinuierlichen Spektrum. Intensitätsfragen

Die Orthogonalität der Eigenfunktionen gründet sich, wie wir wissen, auf die Wellengleichung in Verbindung mit dem Greenschen Satz. Aus beiden zusammen folgt, vgl. auch (I. 7. 19, 19a):

$$\frac{2m}{h^2}(W_1 - W_2)\int \psi_1 \psi_2^* \, d\tau = \int\left(\psi_2^* \frac{\partial \psi_1}{\partial n} - \psi_1 \frac{\partial \psi_2^*}{\partial n}\right) d\sigma. \tag{1}$$

Gehört eine der beiden Energien W_1, W_2 dem diskreten, die andere dem kontinuierlichen Spektrum an, so verschwindet die rechte Seite für $r \to \infty$, wegen exponentieller Abnahme der diskreten Eigenfunktion, und man schließt aus (1) auf das Verschwinden des Orthogonalitäts-Integrals

$$\int \psi_1 \psi_2^* \, d\tau = 0. \tag{2}$$

Ist wie beim Kepler-Problem

$$\psi = N R P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}, \tag{3}$$

so wird (2) für

$$m_1 \neq m_2 \quad \text{oder} \quad m_1 = m_2, \quad l_1 \neq l_2$$

bereits durch die Winkel-Bestandteile der Lösung (3) befriedigt. Ist aber

$$m_1 = m_2, \quad l_1 = l_2, \tag{3a}$$

so folgt aus (2) die Orthogonalität der radialen Bestandteile:

$$\int_0^\infty R_1 R_2^* r^2 \, dr = 0, \tag{4}$$

in voller Übereinstimmung mit den Ausführungen von § 2, wo es sich um die Orthogonalität zweier diskreter Eigenfunktionen handelte. Wir bemerken hierzu, daß wir in unserem Falle wegen der Realität der R

statt R_2^* auch R_2 hätten schreiben können. Dasselbe gilt von den folgenden Gleichungen.

Gehören aber beide Energien W_1, W_2 dem kontinuierlichen Spektrum an,

$$\frac{2m}{\hbar^2} W_1 = k_1^2, \quad \frac{2m}{\hbar^2} W_2 = k_2^2, \tag{5}$$

vgl. (7.9), so verschwindet die rechte Seite von Gl. (1) nicht, da ψ_1 und ψ_2 nach (7.84) asymptotisch nur wie $1/r$ abnehmen, während $d\sigma$ wie r^2 zunimmt für $r \to \infty$. Die rechte Seite von (1) wird vielmehr unbestimmt.

Wie man alsdann verfahren muß, hat H. Weyl für die allgemeine Theorie der Integralgleichungen und anschließend E. Fues[1]) für die Probleme der Wellenmechanik ausgearbeitet: Man vergleiche einen Punkt[2]) k_1 der Wellenzahlen-Skala nicht mit einem Punkt k_2, sondern mit einer Strecke $\Delta k_2 = \Delta$ dieser Skala, die den Punkt k_2, nicht aber den Punkt k_1 in sich enthält, und bilde aus (1) nach Division mit

$$\frac{2m}{\hbar^2}(W_1 - W_2) = k_1^2 - k_2^2, \ldots, \text{ s. Gl. (5)},$$

und Integration über Δ zunächst für einen endlichen Radius r_g der begrenzenden Kugel:

$$\int d\tau \int_\Delta d k_2\, \psi_1 \psi_2^* = \int_{r_g} d\sigma \int_\Delta d k_2 \left(\psi_2^* \frac{\partial \psi_1}{\partial n} - \psi_1 \frac{\partial \psi_2^*}{\partial n}\right) \Big/ (k_1^2 - k_2^2). \tag{6}$$

Wir werden zeigen, daß die rechte Seite im Limes $r_g \to \infty$ verschwindet durch „Interferenz innerhalb des Wellenpaketes Δ" — bei beliebiger Größe von Δ; als Orthogonalitäts-Bedingung[3]) erhalten wir so, wenn k_1 außerhalb des Intervalles Δ liegt, statt (2):

$$\lim_{r_g \to \infty} \int d\tau \int_\Delta \psi_1 \psi_2^* \, d k_2 = 0. \tag{7}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. **81**, 281, 1926, vgl. insbesondere § 3.

[2]) Statt in der Skala der Wellenzahlen k könnten wir auch in der Energieskala der W rechnen. Wir hätten dann von dem Energie-Intervall ΔW und den Energie-Punkten W_1, W_2 zu sprechen. Für unsere Zwecke ist die Skala der Wellenzahlen bequemer, weil wir in dieser das Auftreten von Quadratwurzeln, z. B. im Argument von $R(kr)$ vermeiden. Dementsprechend werden wir auch die Normierungsbedingung (s. u.) in der Skala der Wellenzahlen anschreiben.

[3]) Wir könnten Gl. (7) symmetrischer schreiben in der Form

$$\int d\tau \frac{1}{\sqrt{\Delta_1}} \int_{\Delta_1} d k_1\, \psi_1 \frac{1}{\sqrt{\Delta_2}} \int_{\Delta_2} d k_2\, \psi_2^* = 0, \tag{7'}$$

Für die radialen Bestandteile R_1 und R_2 von ψ_1 und ψ_2 ergibt sich daraus als Analogon zu (4) unter der Bedingung (8a)

$$\text{(7a)} \qquad \lim_{r_g \to \infty} \int_0^{r_g} r^2\, d\, r \int_\Delta R_1\, R_2^*\, d\, k_2 = 0.$$

Zum Beweise denken wir uns die Winkel-Bestandteile in (3) für sich auf 1 normiert und die Winkelintegrationen in (6) ausgeführt. Gl. (6) geht dann über in

$$\text{(8)} \qquad \int_0^{r_g} r^2\, d\, r \int_\Delta R_1 R_2^*\, d\, k_2 = \frac{r_g^2}{k_1^2 - k_2^2} \int \left(R_2^* \frac{d\, R_1}{d\, r} - R_1 \frac{d\, R_2^*}{d\, r} \right) d\, k_2 .$$

Die rechte Seite ist für $r = r_g$ zu bilden. Wir können daher die asymptotische Formel (7.34) benutzen und erhalten unter Hinzufügung der radialen Normierungsfaktoren N_1, N_2:

$$\text{(8a)} \qquad R_2^* \frac{d\, R_1}{d\, r} - R_1 \frac{d\, R_2^*}{d\, r}$$
$$= \frac{N_1 N_2 C_1 C_2}{k_1 k_2 r_g^2} \{\sin (k_2 r + \cdots)\, k_1 \cos (k_1 r + \cdots)$$
$$- \sin (k_1 r + \cdots)\, k_2 \cos (k_2 r + \cdots)\}.$$

Hier haben wir durch ... angedeutet, daß im Argument der trigonometrischen Funktionen noch die Größen γ_1, γ_2 aus (7.34) hinzuzufügen wären. Da diese aber für $r_g \to \infty$ nur logarithmisch unendlich werden, können sie für das Folgende unterdrückt werden.

Durch einfache trigonometrische Umformung folgt aus (8a) weiter

$$\text{(8b)} \qquad R_2^* \frac{d\, R_1}{d\, r} - R_1 \frac{d\, R_2^*}{d\, r} = \frac{N_1 N_2 C_1 C_2}{2\, k_1 k_2 r_g^2} \{(k_1 - k_2) \sin (k_2 + k_1)\, r$$
$$+ (k_1 + k_2) \sin (k_2 - k_1)\, r\}_{r = r_g}.$$

---

indem wir nicht nur k_2 in das Intervall Δ_2 sondern auch k_1 in das Intervall Δ_1 einschließen, das außerhalb Δ_2 liegen möge. Gegenüber (7) bietet dies aber keine Vorteile, da schon (7) konvergiert. (7) entsteht aus (7′), wenn wir in (7′) die Integration nach k_1 ausführen, den Faktor $\sqrt{\Delta_1/\Delta_2}$ herausheben und $\Delta_1 \to 0$ gehen lassen. Die in (7′) vorkommenden Größen

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta_1}} \int_{\Delta_1} d\, k_1\, \psi_1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{\Delta_2}} \int_{\Delta_2} d\, k_2\, \psi_2$$

heißen „Eigendifferentiale" im Gegensatz zu den Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2.

Indem wir zur rechten Seite von (8) übergehen, multiplizieren wir mit $r_g^2/(k_1^2 - k_2^2)$ und integrieren nach k_2

$$\text{von } k_2 - \frac{\Delta}{2} \quad \text{bis} \quad k_2 + \frac{\Delta}{2}.$$

Dabei führen wir im ersten bzw. zweiten Gliede der rechten Seite von (8b) als Integrations-Variablen ein:

$$x = k_2 + k_1 \quad \text{bzw.} \quad y = k_2 - k_1. \tag{8c}$$

Wegen

$$\frac{dx}{x} = \frac{dk_2}{k_2 + k_1}, \qquad \frac{dy}{y} = \frac{dk_2}{k_2 - k_1}$$

geht die rechte Seite von (8) über in

$$\int_{x_-}^{x_+} F(x) \sin r_g x \frac{dx}{x} + \int_{y_-}^{y_+} F(y) \sin r_g y \frac{dy}{y}, \tag{9}$$

mit den Abkürzungen

$$\left\{\begin{aligned} & x_\pm = k_2 \pm \frac{\Delta}{2} + k_1, \qquad y_\pm = k_2 \pm \frac{\Delta}{2} - k_1, \\ & F = \frac{N_1 N_2 C_1 C_2}{2 k_1 k_2}, \end{aligned}\right. \tag{9a}$$

wobei F im ersten Integral von (9) als Funktion von x, im zweiten als Funktion von y aufzufassen ist.

Wir überzeugen uns nun leicht, daß die beiden Integrale (9) verschwinden für $r_g \to \infty$. Die Grenzen x_+ und x_- sind nämlich beide positiv; auch y_+ und y_- haben beide dasselbe (positive oder negative) Vorzeichen, da ja k_1 außerhalb des um k_2 beschriebenen Intervalles Δ liegen sollte. In beiden Integralen gehen also die Grenzen gleichsinnig ins Unendliche, wenn man substituiert

$$r_g x = u \quad \text{bzw.} \quad r_g y = v$$

und $r_g \to \infty$ gehen läßt. Somit verschwinden in der Tat die beiden Integrale (9) und daher auch die rechte Seite von (8). Die in (7) behauptete Orthogonalität ist also erwiesen.

Dieselbe Überlegung führt aber auch zur Bestimmung des Normierungs-Faktors. Als Normierungs-Bedingung verlangen wir analog zu (7):

$$\lim_{r_g \to \infty} \int d\tau \int_{\Delta} \psi_1 \psi_2^* \, dk_2 = 1. \tag{10}$$

Sie soll gelten „für $k_1 = k_2$“, nämlich dann, wenn k_1 im Intervall Δ liegt. Indem wir uns wieder die Winkel-Bestandteile für sich auf 1 normiert

denken, verlangen wir für den radialen Bestandteil R und den in ihm enthaltenen Normierungsfaktor N_r:

$$\text{(10a)} \qquad \lim_{r_g \to \infty} \int r^2 \, dr \int_{\Delta} R_1 R_2^* \, dk_2 = 1.$$

Wieder benutzen wir die Identität (8) und die Umformungen (8a, b) und (9). Von den beiden Integralen (9) verschwindet aber jetzt nur das erste, weil nur in diesem die Grenzen x_+ und x_- gleiches Vorzeichen haben. Dagegen sind die Vorzeichen von y_+ und y_- jetzt nach (9a) entgegengesetzt und wir haben für hinreichend große r_g:

$$\text{(10b)} \qquad \int_{y_-}^{y_+} F(y) \sin r_g y \frac{dy}{y} = F(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \sin v \frac{dv}{v} = \pi F(0),$$

wo $F(0)$ den Wert von $F(y)$ für $y = 0$, also, vgl. (8c), für $k_1 = k_2 = k$ bedeutet. Nach (9a) ist (wir schreiben jetzt $C_1 = C_2 = C$, $N_1 = N_2 = N_r$):

$$\text{(10c)} \qquad F(0) = \frac{N_r^2 C^2}{2 k^2}.$$

Gl. (10a) verlangt hiernach

$$\text{(11)} \qquad \frac{\pi C^2}{2 k^2} N_r^2 = 1$$

und daher mit dem Werte von C aus (7.33a)

$$\text{(11a)} \qquad N_r^2 = \frac{2 k^2}{\pi} e^{\pi |n|} |\Gamma(n + l + 1)|^2.$$

Nehmen wir den Normierungsfaktor $N_{\vartheta\varphi}$ des Winkel-Bestandteils der Eigenfunktion (3) hinzu, vgl. z. B. (I. 9. 31), so haben wir im ganzen

$$\text{(12)} \qquad N^2 = N_r^2 N_{\vartheta\varphi}^2 = \frac{2(2l+1)}{4\pi^2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} e^{\pi |n|} |\Gamma(n + l + 1)|^2 k^2.$$

Die Dimension von N ist hiernach dieselbe wie die von k, also eine reziproke Länge; dagegen hatte im diskreten Spektrum N die Dimension der $^3/_2$ Potenz einer reziproken Länge, vgl. (2.16). Dies ist eine unmittelbare Folge der jetzigen Normierungs-Bedingung (10) bzw. der früheren Bedingung (I. 7. 13).

Abschließend sei hervorgehoben, daß sich unsere Behandlung der Normierungs-Bedingung, ebenso wie die der Orthogonalitäts-Bedingung allein auf das asymptotische Verhalten der Eigenfunktion stützte. Wir verdanken die hierin liegende beträchtliche Vereinfachung gegenüber den Rechnungen im diskreten Spektrum dem Greenschen Satz oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Kontinuitäts-Bedingung für die wellen-

mechanische Ladung, vgl. Kap. I, § 7. Wegen Übertragung dieser Methode auf das diskrete Spektrum vgl. Zusatz 8. —

Wir kommen jetzt zu den **Intensitätsfragen** im kontinuierlichen Spektrum des Wasserstoffs. Man kennt die Kontinua, die sich an die Grenze der **Lyman**-Serie, der **Balmer**- und **Paschen**-Serie usw. anschließen. Wir wollen uns hier auf das erstgenannte Kontinuum beschranken. Es entsteht durch den Übergang aus einem Zustande $W > 0$, Eigenfunktion ψ, in den Grundzustand $W = W_1 = -Rh$, Eigenfunktion ψ_1. Die Intensitäts-Verteilung in diesem Spektrum bestimmt sich aus dem Matrixelement

$$M_q = \int q\, \psi_1\, \psi^*\, d\tau.$$

Da dieses Integral ohnehin konvergiert, ist es nicht nötig, die „Eigendifferentiale" (vgl. Anm. 3 von S. 124) einzuführen, wie dies auch in der Orthogonalitäts-Bedingung (2) zwischen diskretem und kontinuierlichem Spektrum nicht notig war.

In der ausfuhrlichen Schreibweise von Kap. I, § 8, Gl. (7b) ist

$$M_q = (1, 0, 0 | q | k, l, m). \tag{13}$$

Hier bedeuten die Zahlen links,

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0,$$

also die Quantenzahlen des Grundzustandes, von den Zahlen rechts ist k der Ersatz fur die (im kontinuierlichen Spektrum imaginäre) Hauptquantenzahl, vgl. (7.10); l und m sind die Winkel-Quantenzahlen des Anfangszustandes. Man sieht aber sofort, daß für die Dipol-Ausstrahlung (nicht verschwindendes Matrix-Element) nur die niedrigsten Werte von l und m in Frage kommen [vgl. die Auswahlregeln in § 5, Gl. (2), die sich auf den jetzigen Fall ungeändert ubertragen], nämlich die folgenden:

$$\begin{cases} q = z = r\cos\vartheta, & l = 1, \quad m = 0, \\ q = x \pm iy = r\sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}, & l = 1, \quad m = \pm 1. \end{cases} \tag{13a}$$

Die Winkel-Bestandteile werden daher

$$\begin{cases} \text{in } M_z: \int \cos\vartheta \cdot 1 \cdot P_1 \cdot d\omega = \iint \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \dfrac{4\pi}{3}, \\ \text{in } M_x + iM_y: \int \sin\vartheta\, e^{i\varphi} \cdot 1 \cdot P_1^1 e^{-i\varphi} d\omega = \iint \sin^3\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \dfrac{8\pi}{3}. \end{cases} \tag{14}$$

Der radiale Bestandteil ist in beiden derselbe, nämlich:

$$Q = \int_0^\infty r R_1 R r^2\, dr \tag{15}$$

mit

$$(15\text{a})\quad \left\{\begin{aligned} R_1 &= e^{-Z\frac{r}{a}} \quad \text{(vgl. den Anfang von § 8, sowie Tab. 1, S. 89),}\\ R &= (2kr)^{-2}\frac{1}{2\pi}\oint\left(x+\frac{1}{2}\right)^{n-2}\left(x-\frac{1}{2}\right)^{-n-2} e^{-2ikrx}\,dx\\ &\qquad [\text{vgl. } (7\cdot 28) \text{ mit } l=1,\ \varrho = 2ikr]. \end{aligned}\right.$$

Hierzu treten noch die Normierungsfaktoren N_1 und N, zu R_1 bzw. R gehörig, hinzu nämlich:

$$(15\text{b})\quad \left\{\begin{aligned} N_1^2 &= \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \quad \text{(vgl. Tab. 1 von S. 89),}\\ N^2 &= \begin{cases} \dfrac{8}{2\pi^2}e^{\pi|n|}|\Gamma(n+2)|^2 k^2 \ldots & q=z,\quad l=1,\quad m=0,\\ \dfrac{8}{4\pi^2}e^{\pi|n|}|\Gamma(n+2)|^2 k^2 \ldots & q=x+iy,\ l=1,\ m=1, \end{cases}\\ &\qquad [\text{vgl. oben Gl. } (12)]. \end{aligned}\right.$$

In (15) führen wir zunächst die Integration nach r aus, nämlich

$$\int_0^\infty e^{-\left(\frac{Z}{a}+2ikx\right)r}\,r\,dr = \left(\frac{Z}{a}+2ikx\right)^{-2},$$

wofür wir nach der Bedeutung von n auch schreiben können:

$$(2ik)^{-2}\left(x+\frac{n}{2}\right)^{-2}.$$

Daraufhin erhält man:

$$(16)\quad Q = \frac{(4ik^2)^{-2}}{2\pi}\oint\left(x+\frac{1}{2}\right)^{n-2}\left(x-\frac{1}{2}\right)^{-n-2}\left(x+\frac{n}{2}\right)^{-2}dx.$$

Der Integrationsweg umschließt anfangs die Punkte $x=\pm\frac{1}{2}$. Wir ziehen ihn einerseits auf die Stelle $x=-n/2$ zusammen, die ein Pol zweiter Ordnung ist, andererseits auf das Unendliche, welches nicht mehr, wie in dem Integral (15a) für R, wesentlich singulär ist und keinen Beitrag zum Integral liefert, weil der Integrand hier hinreichend stark verschwindet. Residuenbildung im Pole $x=-n/2$ liefert

$$(16\text{a})\quad Q = \frac{-i}{16k^4}\frac{d}{dx}\left[\left(x+\frac{1}{2}\right)^{n-2}\left(x-\frac{1}{2}\right)^{-n-2}\right] = -\frac{4}{k^4}|n|\,\mu(n)$$

mit der Abkürzung

$$(16\text{b})\quad \mu(n) = (n-1)^{n-3}(n+1)^{-n-3} = \mu(-n) = \text{reell}.$$

Fassen wir die Ausdrücke (14), (15b) und (16a) zusammen, so erhalten wir:

$$(17)\qquad M_z^2 = \frac{128}{3\pi}\left(\frac{a}{Z}\right)^3 |n|^8 e^{\pi|n|} |\Gamma(n+2)|^2 \mu^2(n).$$

Derselbe Wert ergibt sich für:

$$(17a)\qquad \tfrac{1}{2}|M_x + iM_y|^2 = M_x^2 = M_y^2.$$

Statt (17) können wir auch schreiben, indem wir Gl. (11) aus Zusatz 7 berücksichtigen und den Wert von μ aus (16b) eintragen:

$$(18)\qquad M_z^2 = -\frac{256}{3}\left(\frac{a}{Z}\right)^3 \frac{|n|^9}{1-e^{-2\pi|n|}} \frac{(n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}}.$$

Diesen Ausdruck vergleichen wir mit dem Matrix-Element im diskreten Lyman-Spektrum aus § 5. Dazu eine Vorbemerkung: Wir hatten unsere kontinuierliche Eigenfunktion pro Wellenzahl-Intervall Δk normiert (vgl. S. 127). Wegen $k = \frac{Z}{a|n|}$ hat man:

$$(19)\qquad \Delta k = -\frac{Z}{a}\frac{\Delta|n|}{|n|^2}.$$

Die Normierung im diskreten Spektrum entsprach aber dem Quantenzahl-Intervall $\Delta n = 1$, auf welches Intervall in der Tat je eine diskrete Linie entfällt. Um den Vergleich mit dem diskreten Spektrum durchzuführen, haben wir daher in (19) $\Delta|n| = 1$ zu setzen und (18) mit (19) zu multiplizieren. Es entsteht:

$$(20)\qquad M_z^2\,\Delta k = \frac{256}{3}\left(\frac{a}{Z}\right)^2 \frac{|n|^7}{1-e^{-2\pi|n|}} \frac{(n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}}.$$

Dies ist genau unsere frühere Formel für das diskrete Lyman-Spektrum, Gl. (5.19), abgesehen von dem in (20) hinzugetretenen Nenner $1 - e^{-2\pi|n|}$, welcher aber an der Grenze zwischen diskretem und kontinuierlichem Spektrum ($n = \infty$, $k = 0$) gleich 1[1]) wird. Daraus ist aber zu schließen, daß beide Spektren mit gleicher photometrischer Dichte aneinander anschließen[2]). Dieser stetige Anschluß ist ein allgemeines, für alle Kontinua gültiges Gesetz[3]), welches insbesondere für die

---

[1]) Dasselbe gilt von einem Faktor, der in Zusatz 8 besprochen werden wird, vgl. Gl. (19b) daselbst.

[2]) Zuerst bewiesen von Y. Sugiura, Journ. de Phys. et le Radium **8**, 113 (1927).

[3]) Vgl. indessen R. W. Ditchburn, Proc. Roy. Soc. **143**, 472 (1934); **150**, 478 (1935); **157**, 66 (1936); **157**, 74 (1936), sowie ZS. f. Phys. **107**, 719 (1937)

Balmer-Serie experimentell gut bestätigt ist. Der analytische Grund hierfür liegt darin, daß diskretes und kontinuierliches Spektrum durch wesentlich die gleichen Formeln dargestellt werden, so zwar, daß n an der Häufungsstelle des diskreten Spektrums ganzzahlig ins positiv Unendliche geht und von der anschließenden Grenze des Kontinuums ab mit dem Werte $-i\infty$ weiterläuft.

In methodischer Hinsicht möge betont werden, daß die Berechnung der Matrixelemente im kontinuierlichen Spektrum mittels unserer komplexen Integrale nicht komplizierter ist als die elementare Rechnung im diskreten Spektrum, § 5.

§ 9

Das Kepler-Problem in parabolischen Koordinaten

Das Kepler-Problem der alten Quantentheorie läßt sich nicht nur in Polar-, sondern auch in parabolischen Koordinaten separieren, wie wir in Bd. I, S. 128 betont und S. 329 ausgeführt haben. Dieses Resultat überträgt sich auf die Wellenmechanik.

Um die Wellengleichung des Kepler-Problems in parabolischen Koordinaten anzuschreiben, brauchen wir nur den Differentialparameter $\Delta\psi$ in diese Koordinaten zu transformieren. Dazu dient der Ausdruck des Linienelementes, Gl. (10) in Bd. I, S. 330.

$$(1)\qquad \begin{cases} d s^2 = g_1 d\xi^2 + g_2 d\eta^2 + g_3 d\varphi^2, \\ g_1 = \dfrac{\xi+\eta}{4\xi}, \quad g_2 = \dfrac{\xi+\eta}{4\eta}, \quad g_3 = \xi\eta. \end{cases}$$

Nach der allgemeinen Transformations-Regel für orthogonale Koordinaten (wegen nicht-orthogonaler Koordinaten vgl. Zusatz 10):

$$(2)\qquad \Delta\psi = \frac{1}{\sqrt{g_1 g_2 g_3}}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\sqrt{\frac{g_2 g_3}{g_1}}\frac{\partial\psi}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}\sqrt{\frac{g_3 g_1}{g_2}}\frac{\partial\psi}{\partial\eta} + \frac{\partial}{\partial\varphi}\sqrt{\frac{g_1 g_2}{g_3}}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right\},$$

erhält man

$$(2a)\qquad \Delta\psi = \frac{4}{\xi+\eta}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\xi\frac{\partial\psi}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}\eta\frac{\partial\psi}{\partial\eta} + \frac{\xi+\eta}{4\xi\eta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right\}.$$

Die parabolischen Koordinaten $\xi\,\eta\,\varphi$ hängen dabei mit den rechtwinkligen x, y, z folgendermaßen zusammen ($x = y = z = 0$ gemeinsamer Brennpunkt, x-Achse = gemeinsame Achse der Paraboloide $\xi = \text{const}$, $\eta = \text{const}$, Winkel φ um die x-Achse gezählt):

$$(3)\qquad \begin{cases} x = \frac{1}{2}(\xi-\eta), \quad y = \sqrt{\xi\eta}\cos\varphi, \quad z = \sqrt{\xi\eta}\sin\varphi, \\ r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} = \frac{1}{2}(\xi+\eta) \end{cases}$$

oder umgekehrt

$$\xi = r + x, \quad \eta = r - x, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{z}{y} \tag{3a}$$

und es gilt

$$0 < \xi < \infty, \quad 0 < \eta < \infty, \quad 0 < \varphi < 2\pi. \tag{3b}$$

Wegen (2a) und (3) geht die Wellengleichung (1.1) uber in

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta}\right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left(\frac{\mu W}{h^2} \frac{\xi + \eta}{2} + \frac{Z}{a}\right) \psi = 0 \tag{4}$$

mit $a = h^2/\mu e^2$ und μ = Elektronenmasse. Sie wird befriedigt durch den Ansatz

$$\psi = f_\xi f_\eta e^{i m \varphi}, \tag{5}$$

wenn f_ξ und f_η den Gln. genugen:

$$\begin{cases} \left\{\frac{d}{d\xi} \xi \frac{d}{d\xi} + \left(\frac{\mu W}{2h^2} \xi - \frac{m^2}{4\xi} + \frac{1}{2}\left(\frac{Z}{a} + \beta\right)\right)\right\} f_\xi = 0, \\ \left\{\frac{d}{d\eta} \eta \frac{d}{d\eta} + \left(\frac{\mu W}{2h^2} \eta - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{1}{2}\left(\frac{Z}{a} - \beta\right)\right)\right\} f_\eta = 0. \end{cases} \tag{6}$$

Hier ist β der später zu bestimmende bzw. wieder zu eliminierende „Separations-Parameter". Wenn man setzt:

$$s = \begin{cases} \xi \\ \eta \end{cases}, \quad f = \begin{cases} f_\xi \\ f_\eta \end{cases}, \quad A = \frac{\mu W}{2h^2}, \quad B = \frac{1}{4}\left(\frac{Z}{a} \pm \beta\right), \quad C = -\frac{m^2}{4}, \tag{7}$$

so lassen sich die Gln. (6) auf die gemeinsame Form bringen

$$\frac{d^2 f}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{df}{ds} + \left(A + \frac{2B}{s} + \frac{C}{s^2}\right) f = 0. \tag{8}$$

Sie ist der bei Polar-Koordinaten geltenden Gl. (1.3) analog und läßt sich daher analog behandeln.

Wir setzen, entsprechend (1.5):

$$f = e^{-\frac{\varrho}{2}} v, \quad \varrho = \begin{cases} 2\sqrt{-A}\, s & \text{im diskreten Spektrum vgl. (1.4a)} \\ 2iks & \text{im kontinuierlichen Spektrum vgl. (7.11)} \end{cases} \tag{9}$$

und erhalten aus (8) analog zu (1.7):

$$v'' + \left(\frac{1}{\varrho} - 1\right) v' + \left\{\left(-\frac{1}{2} + \frac{B}{\sqrt{-A}}\right)\frac{1}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right\} v = 0. \tag{10}$$

Die Behandlung dieser Gleichung (Verhalten im Nullpunkte, zweigliedrige Rekursionsformel, Bedingung des Abbrechens) kann Schritt für Schritt nach dem Vorbilde von § 1 geschehen. Wir kommen indessen kürzer zum

Ziel, wenn wir uns auf die allgemeinen Formeln von Zusatz 2 stützen. In der Tat hat unsere Gl. (10) die Form von Gl. (9) daselbst mit

$$\left\{\begin{array}{l} h=1, \quad A_2=1, \quad B_2=0, \quad A_1=1, \quad B_1=-1, \quad A_0=C, \\ B_0=-\frac{1}{2}+\frac{B}{\sqrt{-A}}. \end{array}\right. \tag{11}$$

Infolgedessen lautet die charakteristische Gleichung im Nullpunkt nach Gl. (10) daselbst

$$\alpha^2+C=0,$$

also wegen des Wertes von C in (7), unter Ausschluß der negativen Wurzel

$$\alpha=+\frac{m}{2}. \tag{12}$$

Andererseits geht die Bedingung fur das Abbrechen der Rekursionsformel, Gl. (12) in Zusatz 2, nach (11) und (12) uber in

$$\frac{m}{2}+n_\iota=-\frac{1}{2}+\frac{B}{\sqrt{-A}}, \quad n_\iota=\left\{\begin{array}{l} n_\xi \\ n_\eta \end{array}\right. . \tag{13}$$

n_ξ und n_η sind die Grade der Polynome in f_ξ und f_η. Durch Addition der beiden in (13) zusammengefaßten Gleichungen eliminiert man den in B enthaltenen Separations-Parameter β und erhält:

$$m+n_\xi+n_\eta+1=\frac{Z}{2a\sqrt{-A}}. \tag{14}$$

Wir nennen, ähnlich wie in (1.9a),

$$n=n_\xi+n_\eta+m+1 \tag{14a}$$

die Hauptquantenzahl. Sie setzt sich jetzt zusammen aus den beiden „parabolischen Quantenzahlen“ n_ξ und n_η und der „Winkel-Quantenzahl“ m. Gl. (14) fuhrt wegen der Bedeutung von A in (7) auf die Energie des Balmer-Terms:

$$W=-\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \tag{15}$$

in Übereinstimmung mit § 1, Gl. (10).

Statt den Separationsparameter β zu eliminieren, können wir ihn naturlich auch aus (13) berechnen. Wir erhalten so mit Rücksicht auf die Bedeutung von B und W (Subtraktion der beiden in (13) zusammengefaßten Gleichungen):

$$n_\xi-n_\eta=\frac{\beta}{2\sqrt{-A}}, \quad \beta=\frac{n_\xi-n_\eta}{n}\frac{Z}{a}. \tag{16}$$

Die Bedeutung von ϱ im diskreten Spektrum ist nach (9), (7) und (15)

$$\varrho = 2\sqrt{-\frac{\mu W}{2h^2}}\, s = \frac{Z}{n}\,\frac{s}{a},$$

also, für f_ξ und f_η einzeln:

$$\varrho_\xi = \frac{Z}{n}\,\frac{\xi}{a}, \quad \varrho_\eta = \frac{Z}{n}\,\frac{\eta}{a}. \tag{17}$$

Außer den Eigenwerten wollen wir nun auch die Form der Eigenfunktionen bestimmen. Wir setzen im Anschluß an (12)

$$v = \varrho^{m/2}\, w \tag{18}$$

und berechnen die Differentialgleichung für w aus derjenigen für v, Gl. (10), indem wir $B/\sqrt{-A}$ aus (13) und C aus (7) eintragen. Wir finden leicht:

$$\varrho\, w'' + (m + 1 - \varrho)\, w' + n_i\, w = 0, \quad n_i = \begin{cases} n_\xi \\ n_\eta \end{cases}. \tag{19}$$

Der Vergleich mit (1. 14) und (1. 14a) zeigt unmittelbar, daß wir es hier mit der Differentialgleichung für die m-te Ableitung des Laguerreschen Polynoms L_{m+n_i} zu tun haben; also wird

$$w = L^{(m)}_{m+n_i}. \tag{20}$$

Aus (9), (18) und (20) folgt jetzt

$$f = e^{-\frac{\varrho}{2}}\, \varrho^{\frac{m}{2}}\, L^{(m)}_{m+n_i}(\varrho)$$

und aus (5)

$$\psi = e^{-\frac{\varrho_\xi + \varrho_\eta}{2}}\, (\varrho_\xi\, \varrho_\eta)^{\frac{m}{2}}\, L^{(m)}_{m+n_\xi}(\varrho_\xi)\, L^{(m)}_{m+n_\eta}(\varrho_\eta), \tag{21}$$

oder auch wegen (17):

$$\psi = e^{-\frac{Z}{n}\frac{\xi+\eta}{2a}} \left(\frac{Z}{n\,a}\right)^m (\xi\,\eta)^{\frac{m}{2}}\, L^{(m)}_{m+n_\xi}\left(\frac{Z}{n}\,\frac{\xi}{a}\right) L^{(m)}_{m+n_\eta}\left(\frac{Z}{n}\,\frac{\eta}{a}\right) e^{i m \varphi}. \tag{22}$$

Diese Formeln werden uns für die Theorie des Stark-Effektes von Nutzen sein. —

Nicht minder wertvoll sind gewisse Darstellungen in parabolischen Koordinaten aus dem kontinuierlichen Spektrum für die Theorie der Stoßprobleme. Wir interessieren uns hier besonders für eine Lösung der Wellengleichung, welche in großem Abstand vom Kern einer einfallenden ebenen Welle entspricht, die wegen Streuung am Kern überlagert ist von einer vom Kern ausstrahlenden Kugelwelle. Diese Fragestellung entspricht durchaus dem Komplex der Wasserstoff-Probleme (ein Kern in Wechselwirkung mit einem Elektron, welches hier aber nicht an den Kern gebunden, sondern bei großer Kerndistanz frei ist).

Als Fortschreitungsrichtung der ursprünglich ebenen Welle nehmen wir den positiven Sinn der x-Achse. Die Wellenfunktion ist dann symmetrisch um die x-Achse, also von φ unabhängig. Das besagt für den Ansatz (22), daß wir $m = 0$ zu setzen haben. Dieser vereinfacht sich also zu:

$$\psi = e^{-\frac{Z}{n}\frac{\xi+\eta}{2a}} L_{n_\xi}\left(\frac{Z}{n}\frac{\xi}{a}\right) L_{n_\eta}\left(\frac{Z}{n}\frac{\eta}{a}\right). \tag{23}$$

Die Hauptquantenzahl n wird im kontinuierlichen Spektrum imaginär, wie in den vorigen Paragraphen gezeigt wurde. Die Zusammenhänge (7. 9) und (7. 10) zwischen der imaginären Hauptquantenzahl n, der Wellenzahl k und der kinetischen Energie W des Elektrons in großem Abstand vom Kern gelten auch jetzt. Wir können daher in (23) setzen $n = Z/i\,k\,a$ und erhalten:

$$\psi = e^{-\frac{ik}{2}(\xi+\eta)} L_{n_\xi}(i\,k\,\xi)\, L_{n_\eta}(i\,k\,\eta). \tag{24}$$

n_ξ und n_η hängen mit n nach Gl. (14a) zusammen:

$$n_\xi + n_\eta + 1 = n, \tag{24a}$$

und sind daher selbst jedenfalls teilweise nicht reell. Daraus folgt, daß die Laguerreschen Funktionen L in (24) keine Polynome, sondern transzendente Lösungen der Laguerreschen Differentialgleichung sind, von der Art, wie wir sie in § 7 studiert haben. Ihr asymptotisches Verhalten ist durch (7. 25) und (7. 26) bestimmt. Mit Rücksicht auf (7. 18) schreiben wir (ϱ steht vorübergehend für $i\,k\,\xi$ bzw. $i\,k\,\eta$, n für n_ξ bzw. n_η) in erster Näherung:

$$L_n(\varrho) = \tfrac{1}{2}(K_1 + K_2) = \frac{(-\varrho)^n}{\Gamma(n+1)} + \frac{(+\varrho)^{-n}}{\Gamma(-n)}\frac{e^\varrho}{\varrho}, \tag{25}$$

oder auch, wegen $\Gamma(1-n) = -n\,\Gamma(-n)$:

$$L_n(\varrho) = \frac{(-\varrho)^n}{\Gamma(1+n)} - \frac{n}{\varrho}\,e^\varrho\,\frac{(+\varrho)^{-n}}{\Gamma(1-n)}. \tag{25a}$$

Eintragen von (25) in (24) liefert als asymptotischen Wert ψ_∞ von ψ:

$$\psi_\infty = e^{-\frac{ik}{2}(\xi+\eta)}\left\{\frac{(-i\,k\,\xi)^{n_\xi}}{\Gamma(n_\xi+1)} + \frac{(+i\,k\,\xi)^{-n_\xi-1}}{\Gamma(-n_\xi)}\,e^{ik\xi}\right\} \left\{\frac{(-i\,k\,\eta)^{n_\eta}}{\Gamma(n_\eta+1)} + \frac{(+i\,k\,\eta)^{-n_\eta-1}}{\Gamma(-n_\eta)}\,e^{ik\eta}\right\}. \tag{26}$$

Beim Ausmultiplizieren entstehen vier Glieder, die wir je durch ihre Exponentialfunktionen andeuten:

$$1)\ e^{-\frac{ik}{2}(\xi+\eta)},\quad 2)\ e^{+\frac{ik}{2}(\xi-\eta)},\quad 3)\ e^{-\frac{ik}{2}(\xi-\eta)},\quad 4)\ e^{+\frac{ik}{2}(\xi+\eta)}.$$

Dabei entspringt 1) ersichtlich aus dem Produkt der beiden ersten, 4) aus dem der beiden letzten Summanden der Klammern usf. Um die physikalische Bedeutung dieser vier Glieder zu erkennen, schreiben wir sie nach (3) in die Koordinaten x und r um und fugen den Zeitfaktor in der Form $e^{-i\omega t}$ hinzu:

$$e^{-i\omega t}(e^{-ikr},\ e^{+ikx},\ e^{-ikx},\ e^{+ikr}).$$

Wir sehen: Glied 2) entspricht einer in der positiven x-Richtung fortschreitenden ebenen Welle, Glied 4) einer vom Kern ausstrahlenden Kugelwelle. Diese beiden Glieder sind unserer Problemstellung von S. 134 konform. Dagegen entspricht Glied 1) einer auf den Kern hin konvergierenden Kugelwelle, Glied 3) einer in der negativen x-Richtung fortschreitenden ebenen Welle. Diese beiden Glieder sind mit unserer Problemstellung unvertraglich. Wir mussen unsere Lösung so spezialisieren, daß diese beiden Glieder in Fortfall kommen. Zu dem Ende schreiben wir die Faktoren hin, mit denen sie bei der Ausrechnung von (26) multipliziert erscheinen:

$$1)\quad \frac{(-ik\xi)^{n_\xi}(-ik\eta)^{n_\eta}}{\Gamma(n_\xi+1)\,\Gamma(n_\eta+1)},$$

$$3)\quad +\frac{(-ik\xi)^{n_\xi}(+ik\eta)^{-n_\eta-1}}{\Gamma(n_\xi+1)\,\Gamma(-n_\eta)}.$$

Sie verschwinden dann und nur dann, wenn wir $n_\xi+1$ gleich Null oder einer negativen ganzen Zahl machen:

$$(27)\qquad n_\xi+1=-g,\quad g\geqq 0.$$

Alsdann reduziert sich die erste geschweifte Klammer in (26) auf

$$\frac{(+ik\xi)^g}{\Gamma(g+1)}e^{ik\xi}.$$

Aber auch dieser Term ist noch für $g>0$ mit den Bedingungen unseres Problems unverträglich, da ξ^g für $\xi\to\infty$ unendlich groß wird. Wir müssen also weiter setzen

$$(28)\qquad g=0,\ n_\xi=-1\quad\text{und nach (14a)}\quad n_\eta=n.$$

Diese Spezialisierung von n_ξ und n_η ist ersichtlich gleichbedeutend mit einer speziellen Wahl des Separations-Parameters β in Gl. (16)

$$\beta=-\left(\frac{1}{n}+1\right)\frac{Z}{a}=-ik-\frac{Z}{a}.$$

Mit $n_\xi=-1$ wird nach Gl. (7.21)

$$L_{-1}(\varrho)=1+\frac{\varrho}{1!}+\frac{\varrho^2}{2!}+\cdots=e^\varrho.$$

Die beiden ersten Faktoren in Gl. (24) geben also zusammen

$$e^{-i\frac{k}{2}(\xi+\eta)}\cdot e^{+ik\xi} = e^{+i\frac{k}{2}(\xi-\eta)} = e^{ikx}$$

und Gl. (24) geht mit Rücksicht auf (28) über in [1])

(29) $$\psi = e^{ikx} L_n(ik\eta).$$

Gleichzeitig liefert (25a) die folgende asymptotische Darstellung von (29):

(30) $$\psi_\infty = \frac{(-ik\eta)^n}{\Gamma(1+n)} e^{ikx} - n \frac{(+ik\eta)^{-n}}{\Gamma(1-n)} \frac{e^{ikr}}{ik\eta}.$$

Wir sind damit zu einem äußerst einfachen und einleuchtenden Resultat gelangt: Der erste Faktor in (29) stellt die ungestörte einfallende Welle dar, der zweite beschreibt, wie sie durch Streuung (Beugung) am Kern beeinflußt wird. Wir werden in Kap. V sehen, daß diese Formel die klassische Theorie der Rutherfordschen α-Strahl-Streuung am Kern in sich schließt.

Fur andere Anwendungen (kontinuierliches Röntgenspektrum usw.) ist es zweckmäßig, Gl. (29) eine vom Koordinatensystem unabhängige Form zu geben: Statt der x-Richtung lassen wir die ebene Welle in einer beliebigen Richtung einfallen, die durch den Wellenzahl-Vektor $\vec{k}$ gekennzeichnet wird. Wir haben dann zu ersetzen

$$e^{ikr} \quad \text{durch} \quad e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}$$

und gleichzeitig nach der Darstellung von η in (8a)

$$k\eta \quad \text{durch} \quad kr - (\vec{k}\mathfrak{r}).$$

Indem wir noch einen Normierungsfaktor hinzufugen, verallgemeinern wir (29) zu

(31) $$\psi = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} L\left(i\left[kr - (\vec{k}\mathfrak{r})\right]\right).$$

Wenn wir $\vec{k}$ alle möglichen Größen und Richtungen geben, erhalten wir in (31) ein normiertes und in sich orthogonales System von Eigenfunktionen, deren jede eine asymptotisch ebene Welle darstellt. Dieses System ist zugleich vollständig, wenn wir ihm die im Anfange dieses Paragraphen besprochenen diskreten Eigenfunktionen hinzufugen.

Wir vergleichen es mit dem System der reinen ebenen Wellen

(31a) $$N_0 e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})},$$

[1]) Zuerst abgeleitet von G. Temple, Proc. Roy. Soc. **121**, 673, 1928 und angedeutet bei W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **48**, 180 (1928), Schlußbemerkung; näher diskutiert vom Verf., Ann. d. Phys. **11**, 257 (1931).

für welches der Normierungs-Faktor N_0 nach Zusatz 8, Gl. (7), bekannt ist:

$$N_0^2 = \frac{1}{(2\pi)^3},$$

und wollen daraus den Faktor N in (31) bestimmen. Das asymptotische Verhalten, auf das es nach S. 127 bei der Bestimmung von N allein ankommt, ist aber bei unserem System (31) bis auf einen Faktor dasselbe wie beim System (31a). Nach (30) ist nämlich, wenn wir das asymptotisch verschwindende zweite Glied fortlassen (n ist rein imaginär!), vgl. auch Zusatz (7), Gl. (7):

$$\text{(31b)} \qquad \psi(\vec{k})\,\psi^*(\vec{k}) \to \frac{(-i)^n\,(+i)^{-n}}{\Gamma(1+n)\,\Gamma(1-n)} = \frac{e^{-i\pi n}\sin\pi n}{\pi n} = \frac{1-e^{-2i\pi n}}{2i\pi n}.$$

Wir haben also zu vergleichen:

$$N^2\,\psi(\vec{k})\,\psi^*(\vec{k}) = N^2\,\frac{1-e^{-2i\pi n}}{2i\pi n}$$

mit

$$N_0^2\,e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\,e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})} = \frac{1}{(2\pi)^3}.$$

Daraus schließen wir

$$\text{(32)} \qquad N^2 = \frac{1}{(2\pi)^2}\,\frac{i n}{1-e^{-2i\pi n}} = \frac{1}{(2\pi)^2}\,\frac{|n|}{1-e^{-2\pi|n|}}.$$

Natürlich muß sich unsere in parabolischen Koordinaten geschriebene Lösung (29) nachträglich auch in Polar-Koordinaten umschreiben, also aus den in § 7 studierten Eigenfunktionen aufbauen lassen. Aber die Darstellung wird dann viel komplizierter, sie lautet, wie wir hier ohne Beweis mitteilen:

$$\psi = -\sum_0^\infty (2l+1)\,i^l\,\frac{\Gamma(n+l+1)}{\Gamma(n+1)}\,R_l(2ikr)\,P_l(\cos\vartheta).$$

Hier ist R_l die in § 7, Gl. (27) definierte radiale Eigenfunktion, ϑ bedeutet den Winkel, den die Verbindungslinie Kern → Aufpunkt mit der Richtung der einfallenden Welle einschließt.

§ 10

Allgemeines über Serienspektren mit einem Leucht-Elektron und über die Symmetrie der Atom-Schalen

Vom Wasserstoff unterscheiden sich z. B. die Alkalien dadurch, daß statt des Coulombschen ein allgemeineres Kraftgesetz gilt. Wir setzen es wie in Bd. I, S. 418, näherungsweise als zentral-symmetrisch voraus

und fassen darin die Anziehung des Kerns und die Abstoßung der übrigen am Atombau beteiligten Elektronen auf das „Aufelektron" zusammen. Wie dieses zentral-symmetrische Feld zu berechnen ist, werden wir erst in Kap. X erläutern. Wir nennen hier nur als einfachste Methode die statistische von Thomas und Fermi, als erfolgreichste die von Hartree. Zunächst lassen wir das Feld unbestimmt und setzen sein Potential gleich $V(r)$. Der Unterschied zwischen $V(r)$ und dem Coulombschen Potential Ze^2/r kann, wie üblich, als Abschirmung des Kerns gedeutet werden. An dem Beispiel der K-Schale schwerer Atome werden wir, vgl. S. 147, erläutern, wie diese Abschirmung wellenmechanisch zustande kommt.

Während die Wellengleichung eines Atoms von Z Elektronen strenggenommen sich im $3Z$-dimensionalen Konfigurationsraume abspielt, schreiben wir sie näherungsweise, mit Einführung von $V(r)$, als Ein-Elektronen-Problem, nämlich, vgl. (1. 1), in der Form:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(W - V(r)\right)\psi = 0. \tag{1}$$

Unter dem einen Elektron, auf welches sich Gl. (1) bezieht, denken wir uns bei den im Sichtbaren gelegenen Spektren, z. B. dem der Alkalien das Valenzelektron, allgemein das bei der Linienemission angeregte Elektron. Gl. (1) läßt sich wie in (1. 2) separieren und hat die Lösung

$$\psi = R\,P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{i m \varphi}. \tag{2}$$

Der radiale Bestandteil R genügt der zu (1. 3) analogen Gleichung

$$\frac{d^2 R}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d R}{d r} + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left(W - V(r)\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\} R = 0. \tag{3}$$

Ihre Lösung läßt sich nicht wie beim Wasserstoff auf elementarem Wege, sondern im allgemeinen nur durch numerische Integration bewerkstelligen.

Der Ansatz (2) führt, genau wie beim Wasserstoff, auf die Auswahlregeln

$$l \to l \pm 1, \quad m \begin{cases} \nearrow m \\ \searrow m \pm 1 \end{cases}. \tag{4}$$

Während die Auswahlregel für m nur im Magnetfelde zur Geltung kommt, bestimmt diejenige für l die Kombinations-Möglichkeiten der Terme. Wir übernehmen die Bezeichnungen der älteren Theorie und ihre Zuordnung zu den l-Werten:

	s	p	d	f ... Term
$l =$	0	1	2	3 ...

Die Auswahlregel (4) begründet hiernach das bevorzugte Auftreten der folgenden Term-Kombinationen, vgl. Bd. I. S. 382:

H. S. I. N. S. II. N. S. ...

$s-p$ $p-d$ $p-s$ ...

Außer den Winkel-Quantenzahlen l und m haben wir die **radiale Quantenzahl** n_r zu betrachten, die beim Wasserstoff durch den Grad eines Polynoms in r gegeben war. Diese Definition wird aber jetzt illusorisch, da die Gl. (3) im allgemeinen keine polynomiale Lösung gestattet. Wohl aber bleibt eine andere Definition von n_r bestehen, nämlich diejenige durch die **Anzahl der Nullstellen des radialen Bestandteils** R, **die zwischen den Grenzpunkten** $r=0$ **und** $r=\infty$ **liegen**, vgl. § 3, S. 91. Der Wertebereich von n_r ist

$$n_r = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Aus n_r und l bilden wir wie beim Wasserstoff die **Hauptquantenzahl**

$$n = n_r + l + 1. \tag{5}$$

Während aber dort die Terme gleicher Hauptquantenzahl **zusammenfallen** (bei Vernachlässigung der Relativitäts-Korrektion), rucken sie jetzt **auseinander**, um so mehr, je größer die Wasserstoff-Unähnlichkeit ist. Daher kommt die makroskopische Unterscheidbarkeit der s-, p-, d-Terme und die gesonderte Existenz von H. S., I. und II. N. S. Wir wollen dies im allereinfachsten Falle quantitativ zeigen.

Wir setzen

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{M}{r^2}, \tag{6}$$

fugen also dem Coulomb-Potential (auf Kernladung 1 abgeschirmt) ein Korrektionsglied hinzu, welches rein schematisch einem im Kern enthaltenen elektrischen Moment[1]) entspricht (M hat die Dimension $e^2 \times$ Länge), wobei die Momentenachse mit dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$ übereinstimmt: wir können Gl. (6) auch auffassen als eine nach negativen Potenzen von r fortschreitende, beim zweiten Gliede abgebrochene Reihe. Die zugehörige Gl. (3) schreiben wir wie in (1. 3):

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{d^2 R}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d R}{d r} + \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right) R = 0, \\ &A = \frac{2m}{\hbar^2} W, \quad B = \frac{m e^2}{\hbar^2}, \quad C = -l(l+1) - M. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

[1]) In der Sprache der älteren Theorie heißt das: Das Außen-Elektron induziert im Atomrumpf eine Polarisation, deren Achse nach dem Außen-Elektron hinweist. Der Beitrag dieses „Polarisations-Effektes" zur Rydberg-Korrektion δ_l im Verhältnis zum Beitrag des „Abschirmungs-Effektes wird bei Zwei-Elektronen-Systemen diskutiert bei H. Bethe, Handb. d. Phys. **24**, 1, S. 346

Indem wir das asymptotische Verhalten abspalten, vgl. (1.4a) und (1.5), d. h. indem wir setzen:

$$R = e^{-\varrho/2} v, \quad \varrho = 2\sqrt{-A}\, r,$$

erhalten wir fur v als Differentialgleichung statt (1.7):

$$(8) \qquad \varrho^2 v'' + \varrho(2-\varrho) v' + \left\{C + \left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)\varrho\right\} v = 0.$$

Sie läßt sich nach dem Schema von Zusatz 2 elementar integrieren. Nach den dortigen Gln. (9), (10) und (11) ergibt sich:

$$A_2 = 1, \quad B_2 = 0, \quad A_1 = 2, \quad B_1 = -1, \quad A_0 = C, \quad B_0 = \frac{B}{\sqrt{-A}} - 1.$$

$$(9) \qquad \alpha(\alpha+1) + C = 0, \quad \alpha + n_r = \frac{B}{\sqrt{-A}} - 1.$$

In der letzten Gleichung haben wir n_r statt n geschrieben, weil diese Zahl in der Tat den Grad des fraglichen Polynoms, also die radiale Quantenzahl bestimmt. (Die allgemeinere Definition von n_r durch die Nullstellen von R, von der oben die Rede war, ist hier entbehrlich.) Auflösung der quadratischen Gleichung (9) fur α ergibt mit dem Werte von C aus (7)

$$(10) \qquad \alpha = l + \delta_l, \quad \delta_l = \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2 + M} - (l+\tfrac{1}{2})$$

oder, wenn wir M als kleine Korrektion behandeln, durch Entwicklung:

$$(10\text{a}) \qquad \delta_l = \frac{M}{2l+1}.$$

Die zweite Gl. (9) geht jetzt wegen (10) uber in

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = l + \delta_l + n_r + 1 = n + \delta_l.$$

Schließlich erhält man wegen der Bedeutung von B und A in (7), vgl. auch (1.10):

$$(11) \qquad W = -\frac{Rh}{(n+\delta_l)^2}, \quad R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3},$$

also die Rydbergsche Termform statt der Balmerschen, vgl. Bd. I, S. 393 Der Umstand, daß δ_l von l abhängt, bewirkt das Auseinanderfallen der Termserien $s, p, d, \ldots$, die besondere Form (10a) von δ_l zeigt überdies unmittelbar, daß die Terme um so wasserstoffähnlicher werden, je größer l ist — der f-Term hat eine kleinere „Rydberg-Korrektion" δ_l als der d-Term usf. Bekanntlich hat dieses hier aus unserem speziellen Ansatz (6) abgeleitete Resultat allgemeine Gultigkeit.

Wir machen auch an dieser Stelle aufmerksam auf den engen Parallelismus zwischen Wellenmechanik und älterer Quantentheorie. In Bd. I, Zusatz 11, stellten wir das Atomfeld V wie in (6) durch eine Entwicklung nach aufsteigenden Potenzen von $1/r$ dar und berechneten das radiale Phasenintegral in verschiedenen Graden der Näherung. Die zweite Näherung, welche dem Abbrechen der Entwicklung mit $1/r^2$ entsprach, führte auch dort auf den Rydberg-Term. Wir mußten in (6) höhere Glieder beibehalten, wenn wir auch in der Wellenmechanik zu der Ritzschen Termform gelangen wollten.

Wir betonten bereits in § 3, daß sich beim Wasserstoff die s-Terme $l = 0$ kugel-symmetrisch verhalten, die p-, d-Terme $l > 0$ dagegen axialsymmetrisch.

Dies überträgt sich auf die komplizierteren Atome, denn der Symmetrie-Charakter der Eigenfunktionen ist in Gl. (2) durch den Winkelfaktor $P_l^m e^{im\varphi}$ gegeben und dieser ist derselbe wie beim Wasserstoff. Ebenso wie die Eigenfunktionen im s-Zustande haben auch die zugehörigen Ladungsdichten ϱ und die ihnen entsprechenden Kraftfelder sphärische Symmetrie. Wir können also schließen, daß die Zusammenstöße, die ja durch die Reaktionen der Kraftfelder geregelt werden, wie in der klassischen kinetischen Gastheorie nach Art isotroper Kugeln erfolgen, wenn, wie z. B. bei den Alkalien, der Grundzustand ein s-Term ist.

Dagegen war die Symmetrie der früheren Atom-Modelle nicht die einer Kugel, sondern die einer Scheibe, z. B. im Grundzustande der Alkalien, wo die Atom-Dimensionen in der Ebene des umlaufenden Elektrons jedenfalls größer sein mußten, als in der Richtung senkrecht dazu.

Nun haben wir im Stern-Gerlach-Versuch ein Mittel, um diese vermeintlichen Atom-Scheiben einander parallel zu richten. Würde nämlich das paramagnetische Moment (gleich einem Magneton beim H-Atom und bei den Alkalien im Grundzustande) von dem Umlauf des Elektrons herrühren (in Wirklichkeit rührt es von dem Spin des Elektrons her), so würde die magnetische Achse senkrecht zur Bahnebene stehen müssen und sich parallel oder antiparallel zu den Kraftlinien des äußeren Magnetfeldes stellen.

Hieran knüpft ein Versuch von R. Fraser[1]) mit Wasserstoff-Kanalstrahlen an. Die H⁺-Teilchen, die als Protonen auch nach der älteren Theorie ein kugel-symmetrisches Feld haben und daher die Entscheidung zwischen alter Theorie und Wellenmechanik stören würden, wurden unmittelbar vor dem Eintritt in den Versuchsraum durch ein elektrisches Feld herausgeholt. Die neutralen H-Teilchen fielen auf eine Thermosäule

[1]) Proc. Roy. Soc. **114**, 212 (1927).

und wurden durch diese galvanometrisch gezählt, und zwar abwechselnd mit und ohne Magnetfeld, wobei die magnetischen Kraftlinien parallel zur Richtung des Kanalstrahls verliefen. Nach der alten Theorie mußten mit Feld die Zusammenstöße häufiger und daher die Galvanometer-Ausschläge geringer sein als ohne Feld, weil dann alle H-Atome dem Restgas (H_2 oder Argon) ihre volle Scheibe zukehren würden, während ohne Feld je nach der zufälligen Orientierung des Atoms nur ein Bruchteil der Scheibe als Stoßquerschnitt zur Geltung käme. Tatsächlich zeigte sich aber kein Unterschied in den Ausschlägen mit und ohne Feld. Dies entspricht der neuen Theorie, nach der das H-Atom kugel-symmetrisch ist und daher sein Stoßquerschnitt durch die magnetische Orientierung nicht beeinflußt wird.

Schon in seiner ersten grundlegenden Note über die Theorie der „Richtungsquantelung im Magnetfelde" schloß Stern[1]) aus den damals herrschenden Modell-Vorstellungen, daß die magnetische Orientierung der Atome zu einer Doppelbrechung führen mußte, die, wenn real, sich in zahlreichen früheren Untersuchungen z. B. mit Na-Dampf hätte zeigen müssen. Diese Doppelbrechung würde von der Stärke des Magnetfeldes unabhängig und auch in weitem spektralem Abstande von den Stellen anomaler Dispersion zu erwarten sein. In der Tat: Wenn alle Atome z. B. im Na-Dampf magnetisch gerichtet sind und man schickt einen Lichtstrahl senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien hindurch, so liegen nach der Vorstellung von der Scheiben-Symmetrie die beiden elektrischen Komponenten, in die man die natürliche Lichtschwingung zerlegen kann, verschieden zum Atom: die eine zu den magnetischen Kraftlinien parallele steht senkrecht zur Bahnebene, die andere liegt in der Bahnebene. Sie würden verschiedene Reaktionen des Valenzelektrons hervorrufen und daher verschiedene Fortpflanzungs-Geschwindigkeit haben müssen. Mit anderen Worten: Es mußte magnetische Doppelbrechung auftreten, unabhängig von der Magnetstärke. Daß dies nicht der Fall ist, wurde von verschiedenen Seiten nachgeprüft. Die letzten genauesten Versuche sind von W. Schütz[2]) ausgeführt, mit vollkommen negativem Erfolg. Wir wissen bereits, wie wir dies zu deuten haben: Das negative Ergebnis spricht nicht gegen die magnetische Einstellung der Elektronen-Achsen, die ja durch den Stern-Gerlach-Versuch objektiv bewiesen wird, sondern gegen die Scheiben-Symmetrie der Atome; bei kugelsymmetrischer Struktur des Na-Atoms im *s*-Zustande fällt der Widerspruch fort.

---

[1]) ZS. f. Phys. **7**, 249 (1921).
[2]) ZS. f. Phys. **38**, 853 (1926).

Die Kugel-Symmetrie ist aber auch bei allen abgeschlossenen Schalen realisiert[1]). Indem wir von der in Bd. I, S. 165, eingeführten vierten oder „Spin-Quantenzahl" m_s absehen, die systematisch erst in der Diracschen Theorie (Kap. IV) behandelt werden kann, und uns hier auf die drei „Bahn-Quantenzahlen" n, l, m beschränken, definieren wir: Eine abgeschlossene Schale wird gebildet von den Elektronen aller derjenigen Zustände m, die bei gegebenen Werten n, l nach dem Paulischen Prinzip möglich sind. Zufolge der Bedingung

$$-l \leqq m \leqq +l$$

ist die Zahl dieser Elektronen $2l+1$ [sie würde sich wegen der vierten Quantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$ auf $2(2l+1)$ erhöhen]. Wir schreiben nun die Eigenfunktion ψ und die Ladungsdichte ϱ für irgendeines dieser Elektronen in unserer Näherung (2) hin, bei der, wie oben bemerkt, die Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen in summarischer Weise durch das Potential $V(r)$ berücksichtigt sein sollte:

$$\psi = R\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi}, \quad \varrho = R^2 [P_l^m(\cos\vartheta)]^2. \tag{12}$$

Hier ist R von n und l abhängig, aber von m unabhängig. Bezüglich der Kugelfunktionen P verabreden wir, daß sie auf 1 normiert sein mögen, d. h. wir denken uns, abweichend von der üblichen Normierung, P^2 multipliziert mit dem Faktor, vgl. (I. 9. 31):

$$N^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}. \tag{13}$$

Die außerdem bei dem radialen Bestandteil R erforderliche Normierung, die von m unabhängig ist, denken wir uns in R aufgenommen. Summiert man nun (12) über alle $2l+1$ Eekltronen der vollen Schale, so erhält man, unter Herausziehen des von m unabhängigen Faktors R^2:

$$\Sigma \varrho = R^2 \sum_{-l}^{+l}{}^{(m)} [P_l^m(\cos\vartheta)]^2. \tag{14}$$

Die summierte Dichte ist in derselben Näherung zugleich die Ladungsdichte, die unserer Schale entspricht. Unsere Behauptung geht dahin, daß sie von ϑ unabhängig, also sphärisch-symmetrisch ist.

Der Beweis gründet sich auf einen seit altersher bekannten Satz über Kugelfunktionen, das Additionstheorem derselben, dem wir hier folgende einfache Form geben: Sind ϑ, φ und ϑ', φ' zwei Punkte auf der Einheitskugel und Θ ihr sphärischer Abstand, derart, daß

$$\cos\Theta = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi-\varphi'),$$

[1]) A. Unsöld, Münchener Diss. 1927; Ann. d. Phys. **82**, 355 (1927).

so gilt

$$(15) \qquad P_l(1)\, P_l(\cos\Theta) = \sum_{-l}^{+l}{}^{(m)} P_l^m(\cos\vartheta)\, P_l^m(\cos\vartheta')\, e^{i\,m(\varphi-\varphi')}.$$

Setzt man hierin $\vartheta = \vartheta'$ und $\varphi = \varphi'$, so wird $\cos\Theta = 1$ und es ergibt sich

$$(15\text{a}) \qquad P_l^2(1) = \sum_{-l}^{+l} [P_l^m(\cos\vartheta)]^2.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stimmt mit der rechten Seite von (14) überein. Also wird in der Tat unsere Ladungsverteilung (14) von ϑ unabhängig, d. h. kugel-symmetrisch.

Läßt man die „Normierung auf 1" fallen und geht zur üblichen Normierung über, in der $P_l(1) = 1$ wird, so hat man die rechte Seite von (15) gliedweise mit dem Faktor N^2 aus (13) zu multiplizieren; auf der linken Seite tritt entsprechend derselbe Faktor für $m = 0$ hinzu, d. h. $(2\,l+1)/4\,\pi$. Gl. (15) geht auf diese Weise über in

$$(16) \qquad P_l(\cos\Theta) = \sum_{-l}^{+l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos\vartheta)\, P_l^m(\cos\vartheta')\, e^{i\,m(\varphi-\varphi')}.$$

Verzichtet man überdies auf die einheitliche Definition der P_l^m für negative und positive m, die wir in Kap. I, § 3, Gl. (16 b) eingeführt haben, und setzt $P_l^{-m} = P_l^{|m|}$ (was bei unserer Definition der P_l^m nicht zutrifft), so erhält man aus (16) die übliche reelle Schreibweise des Additionstheorems, nämlich:

$$(17) \qquad P_l(\cos\Theta) = P_l(\cos\vartheta)\, P_l(\cos\vartheta') + 2\sum_{1}^{l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos\vartheta)\, P_l^m(\cos\vartheta')\cos m\,(\varphi-\varphi').$$

Der Vorteil unserer Benutzung negativer m sowie unserer Normierung auf 1 leuchtet beim Vergleich von (17) und (15) ein.

Unser Satz besteht auch dann zu Recht, wenn man die vierte Quantenzahl m_s berücksichtigt und nicht nur über alle Werte von m, sondern auch über die beiden Werte $m_s = \pm\frac{1}{2}$ summiert, bei festgehaltenem l und m. Im Ausdruck (14) ist dann nur — mit der gleichen Näherung wie vorher — der Faktor 2 hinzuzufügen.

Man versteht ohne weiteres, wie vereinfachend die hier bewiesene Kugel-Symmetrie alle Betrachtungen über den Chemismus der abgeschlossenen Schalen beeinflussen wird. Vergleichsweise denke man an das

von G. N. Lewis ausgebildete Modell der Achterschale, nämlich an das statische Oktett. Auch dieses besitzt vermöge seiner regulären Würfel-Anordnung einen hohen Grad von Symmetrie, derart, daß das Dipol- und Quadrupol-Moment seiner Ladungsverteilung verschwindet. Aber es bleiben höhere Multipol-Momente übrig, deren Fernwirkung man vorübergehend zur Erklärung der Kristallgitter-Kräfte heranziehen wollte. Demgegenüber besagt unser Satz, daß für die Achterschale und für alle Arten abgeschlossener Schalen die Multipol-Momente beliebiger Ordnung verschwinden.

Dieser Satz ist aber nicht nur in der hier durchgeführten Näherung des Ein-Elektronen-Problems richtig, in der die Wechselwirkung der Elektronen schematisch durch $V(r)$ dargestellt wurde, sondern gilt exakt bei vollständiger Berücksichtigung der Wechselwirkungs-Energien $V(r_{ik})$. Wir werden den Beweis dafür nicht erbringen, sondern verweisen auf eine ähnliche Verschärfung am Ende von Kap. III, § 3, wo es sich um die Einführung der genauen Quantenzahlen M, L für das gesamte Elektronen-System handeln wird, an Stelle der ungenauen Quantenzahlen m, l für jedes einzelne Elektron in diesem Paragraphen.

Aus der Kugelsymmetrie der abgeschlossenen Schalen folgt weiter, daß diese kein paramagnetisches Moment haben können. Denn es wird nicht nur $j_r = j_\vartheta = 0$, Gl. (6. 17), sondern im Lim $H = 0$ und in der Summe über alle m auch $j_\varphi = 0$, Gl. (6. 20). Daraus folgt, daß Atome mit lauter abgeschlossenen Schalen diamagnetisch sind. Ihre diamagnetische Suszeptibilität wird durch dieselbe Langevinsche Formel (6. 26) berechnet wie im Wasserstoff-Falle, bei entsprechend erweiterter Bedeutung des elektrischen Trägheits-Momentes $\overline{\Theta}$; sie beruht, wie beim Wasserstoff, auf der Larmor-Präzession. Da auch die Moleküle in der Regel abgeschlossene Elektronen-Anordnungen besitzen, so sind auch diese mit wenigen Ausnahmen — O_2, NO — diamagnetisch.

Anders bei nicht-abgeschlossenen Schalen. Hier heben sich die azimutalen elektrischen Ströme, die von den einzelnen Elektronen herrühren, nicht auf. Sie werden durch das Magnetfeld geordnet und setzen sich zu einem resultierenden paramagnetischen Moment zusammen, welches in der Einheit des Bohrschen Magnetons ganzzahlig ist. Ihm überlagert sich das diamagnetische Moment, welches der Larmor-Präzession entspricht. Der Beweis ist ganz ähnlich zu führen wie in § 6, vgl. insbesondere Gl. (6. 21). —

Wir betrachten etwas näher den besonderen Fall der abgeschlossenen, d. h. mit zwei Elektronen besetzten K-Schale. In den Anfängen der Röntgen-Spektroskopie rechnete man mit einem abrupten Übergang der Abschirmungszahl von $s = 0$ (innerhalb) auf $s = 2$ (außerhalb der

K-Schale). Man setzte also das Potential V auf eine hinzugedachte Ladung[1]) in der Form an:

$$V = \begin{cases} \dfrac{eZ}{r} & \text{innerhalb,} \\ \dfrac{e(Z-2)}{r} & \text{außerhalb.} \end{cases} \tag{18}$$

Wir wollen zusehen, wie die Wellenmechanik diesen abrupten Übergang ausgleicht. Wellenmechanisch setzt sich das Potential zusammen aus dem des Kernes

$$V_1 = \frac{Ze}{r} \tag{19}$$

und dem der Elektronenwolke

$$V_2 = \int \frac{\varrho\, d\tau'}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\vartheta'}}. \tag{20}$$

Hier ist ϱ die Ladungsdichte im Integrationspunkte $(r', \vartheta', \varphi')$ und $d\tau' = r'^2\, dr' \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi'$; die Winkel ϑ', φ' sind auf die Achse Kern $\rightarrow$ Aufpunkt bezogen. ϱ sei gegeben durch die Wasserstoff-Eigenfunktion im Grundzustand (vgl. die Tabelle von S. 89):

$$\psi = \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{Z}{a}r}, \quad \text{also} \quad \varrho = -\frac{2e}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-\frac{2Z}{a}r'}.$$

Der Faktor 2 bei ϱ entspricht der doppelten Besetzung der K-Schale; von den Schalen $L, M, \ldots$ dürfen wir absehen. Aus (20) berechnet man:

$$V_2 = -4e\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \int_0^\infty e^{-\frac{2Z}{a}r'}\, r'^2\, dr' \int_0^\pi \frac{\sin\vartheta'\, d\vartheta'}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\vartheta'}}.$$

Das Integral nach ϑ' wird gleich

$$\frac{r + r' - |r - r'|}{rr'} = \begin{cases} \dfrac{2}{r} & \ldots\; r' < r, \\ \dfrac{2}{r'} & \ldots\; r' > r. \end{cases}$$

[1]) Z. B. ein hineingeschossenes Elektron oder Proton. Dem widerspricht es nicht, daß für die Emission der K_α-Linie die effektive Abschirmungszahl, wie schon Moseley erkannte, gleich 1 wird, vgl. Bd. I, S. 230. Denn hier handelt es sich, ebenso wie bei der Bestimmung des K-Terms, Bd. I, S. 258, um die unvollständige, d. h. ionisierte oder zu ionisierende K-Schale.

Daraus folgt

$$V_2 = -8e\left(\frac{Z}{a}\right)^3\left\{\int_0^r \frac{r'^2}{r} e^{-\frac{2Z}{a}r'} dr' + \int_r^\infty r' e^{-\frac{2Z}{a}r'} dr'\right\}$$

$$= \frac{e}{r}\left(\frac{2Z}{a}\right)^3\left\{\frac{d^2}{d\alpha^2}\frac{e^{-\alpha r}-1}{\alpha} + r\frac{d}{d\alpha}\frac{e^{-\alpha r}}{\alpha}\right\}_{\alpha=\frac{2Z}{a}}$$

$$= \frac{e}{r}\left(-2 + 2e^{-\frac{2Z}{a}r}\left(1 + \frac{Z}{a}r\right)\right).$$

Zusammen mit (19) gibt das

$$V = \frac{e}{r}\left(Z - 2 + 2e^{-\frac{2Z}{a}r}\left(1 + \frac{Z}{a}r\right)\right), \tag{21}$$

also

$$V = \begin{cases} \dfrac{eZ}{r} \cdots r \to 0, \\ \dfrac{e(Z-2)}{r} \cdots r \to \infty. \end{cases}$$

Das sind in der Tat die Grenzwerte (18). Zwischen diesen stellt (21) den gesuchten kontinuierlichen Übergang her. –

Wir schließen mit einem Hinweis auf die von Hartree[1]) eingeführten atomaren Einheiten.

In den vorstehenden Rechnungen trat, was aus dimensionellen Gründen begreiflich ist, r wesentlich in der Verbindung r/a auf. Wir können den Nenner a vermeiden, wenn wir festsetzen, daß alle Längen (r, x, y, z usw.) in der Einheit des Wasserstoffradius

$$a = \frac{h^2}{m e^2}$$

gemessen werden sollen. Wir gehen aber weiter und messen mit Hartree auch alle Massen und Ladungen in den Einheiten von Elektronenmasse und Elektronenladung. Mit $a = 1$, $m = 1$, $e = 1$ liefert die vorstehende Formel $h = 1$. Das heißt aber: die Einheit der Wirkung soll h sein. Gleichzeitig wird dann (wegen $e = 1$, $a = 1$) die Einheit der Energie e^2/a, d. h. gleich der doppelten Ionisierungs-Spannung

[1]) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89 (1928).

des Wasserstoffs. Da hiernach die Energie $|W_1| = Rh$ des Wasserstoff-Grundzustandes gleich $\frac{1}{2}$ ist, wird $Rh = \frac{1}{2}$ also wegen $h = 1$

$$R = \frac{1}{4\pi}. \tag{22}$$

Aus der Bedeutung der Feinstruktur-Konstanten α zusammen mit $e = 1$, $h = 1$ folgt $c = 1/\alpha$. Die Einheit der Geschwindigkeit ist αc, also gleich der Geschwindigkeit des Elektrons im Wasserstoff-Grundzustand, vgl. Bd. I. S. 91, Gl. (8). Hieraus folgt als Einheit der Zeit

$$\frac{a}{\alpha c} = \frac{h^3}{m e^4} \sim 2{,}3 \cdot 10^{-17}\,\text{sec}. \tag{23}$$

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffs ($Z = 1$) wird statt (1.1)

$$\Delta\psi + 2\left(W + \frac{1}{r}\right)\psi = 0 \tag{24}$$

und die zeitabhängige Gleichung nach Kap. I. Gl. (6.9)

$$\Delta u + 2i\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{2}{r}u = 0. \tag{25}$$

Natürlich ist in diesen Gleichungen bei der Bildung des Differential-Ausdrucks Δ nicht nach den Längen $x\,y\,z$, sondern nach den reinen Zahlen

$$x_0 = \frac{x}{a}, \quad y_0 = \frac{y}{a}, \quad z_0 = \frac{z}{a} \tag{26}$$

zu differentiieren.

§ 11

Theorie der Bandenspektren. Die Rotations- und Rotations-Schwingungs-Spektren beim zweiatomigen Molekül

Wir beschränken uns in diesem Paragraphen auf zweiatomige Moleküle, z. B. HCl, H_2..., und stellen sie durch ein „Hantel-Modell" dar: zwei Massen an den Enden einer masselosen Verbindungs-Strecke. Die Verbindungs-Strecke wird zunächst als starr angesehen, später als nachgiebig. Im ersten Falle haben wir die reinen Rotationsbanden, im zweiten Falle treten Oscillationen (Vibrationen) in der Verbindungslinie hinzu.

Die Rotationsbanden liegen im fernen Ultrarot (bei 100 μ, vgl. Bd. I, S. 608) und bestehen aus einer einfachen Folge nahezu äquidistanter Linien. Sie stellen die fundamentale Lebensäußerung der Molekel dar.

Ihr Grundelement ist der Deslandressche Term. Nach der älteren Quantentheorie wäre sein Ausdruck (vgl. Bd. I, S. 603):

$$\frac{W}{h} = B\,m^2, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{1}$$

nach der Wellenmechanik dagegen ist [Kap. I, Gl. (5. 19)]:

$$\frac{W}{h} = B\,j\,(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \ldots. \tag{2}$$

B hat in beiden Fällen den Wert

$$B = \frac{h}{8\,\pi^2 J}, \tag{3}$$

J = Trägheitsmoment um eine zur Molekul-Achse senkrechte Richtung durch den Schwerpunkt: vgl. auch unten bei Gl. (15). Der Faktor $j\,(j+1)$ in (2) entstand aus der Differentialgleichung der Kugelfunktion; die zugehörige Eigenfunktion war, Gl. (I. 5. 20):

$$\psi = P_j^m(\cos\vartheta)\,e^{i\,m\,\varphi}. \tag{4}$$

Aus dem Term (2) entsteht fur den Übergang $j' \to j$ die Schwingungszahl:

$$\nu = B\,\{j'\,(j'+1) - j\,(j+1)\}. \tag{5}$$

Die Wellenmechanik beweist aber [vgl. (I. 9. 35)] eindeutig die Auswahlregel

$$j' = j \pm 1, \tag{6}$$

wo das positive Vorzeichen der Emission, das negative im Falle der Rotationsbanden der Absorption entspricht. Wir beschranken uns auf erstere und erhalten aus (5)

$$\nu = 2\,B\,(j+1). \tag{7}$$

Dagegen wäre nach (1) mit $m' = m + 1$:

$$\nu = B\,(2\,m + 1) = 2\,B\,(m + \tfrac{1}{2}). \tag{7a}$$

Das genaue Studium der HCl-Banden durch Czerny (vgl. Bd. I, S. 607 und 609) hat definitiv fur (7) entschieden. —

Wir überlagern jetzt der Rotation eine Oscillation, wobei wir zunächst annehmen, daß dies ohne gegenseitige Störung möglich ist. Der wellenmechanische Term des harmonischen Oscillators ist [v = „Vibrations-Quantenzahl", in Gl. (I. 5. 10) mit n bezeichnet, ν_0 = Eigenfrequenz des Oscillators ebendort mit ν bezeichnet]:

$$\frac{W}{h} = (v + \tfrac{1}{2})\,\nu_0. \tag{8}$$

Daher die Term-Differenz für den Übergang $v' \to v$:

(9) $$\nu = (v' - v)\,\nu_0.$$

Die halbzahlige Quantelung des Oscillators hat sich hier herausgehoben, kommt aber in höherer Näherung, Gl. (29a), zur Geltung, sowie besonders in der gegenseitigen Verschiebung der Oscillationsterme zweier Isotopen[1]). Beim harmonischen Oscillator gilt die Auswahlregel

(9a) $$v' = v \pm 1.$$

Da das untere Vorzeichen zu einem negativen ν (Absorption) führt, beschränken wir uns auf das obere und schließen aus (9) auf

(10) $$\nu = \nu_0.$$

Durch Überlagerung mit dem Rotations-Beitrag (5) entsteht

(11) $$\nu = \nu_0 + 2B(j + 1).$$

Wir haben aber zu beachten, daß erfahrungsgemäß[2]) ν_0 groß gegenüber dem Rotations-Beitrag ist, daß also der letztere negativ sein darf, ohne dadurch ν negativ zu machen. Wir können also hier auch das untere Vorzeichen in (6) benutzen, mit dem sich als Rotations-Beitrag statt (7) ergibt: $\nu = -2Bj$.

Hieraus folgt durch Überlagerung mit (10):

(12) $$\nu = \nu_0 - 2Bj.$$

(11) und (12) decken sich mit der Darstellung des positiven und negativen Zweiges des Rotations-Schwingungs-Spektrums in Bd. I, S. 607, Gl. (5). Wegen der theoretischen und empirischen Diskussion derselben kann auf Bd. I, insbesondere auf Fig. 137 und 138, S. 608 und 609, verwiesen werden. Die dort zutage tretende Lücke bei $\nu = \nu_0$ in der „Doppelbande" erklärt sich wellenmechanisch dadurch, daß j in (12) nur die Werte 1, 2, 3, ... annehmen darf (der Wert $j = 0$ ist sinnlos, da er dem Übergange $0 \to -1$ entsprechen würde). Dagegen war die ältere Quantentheorie auf Grund der Formel (7a) unfähig, diese Lücke zu erklären. —

Wir untersuchen jetzt die gegenseitige Beeinflussung des Oszillations- und Rotations-Terms. Als Vorbereitung müssen wir kurz das Hantel-Modell und seine beiden Massen m_1, m_2 etwas näher betrachten. Das Problem ist zunächst ein sechs-dimensionales, läßt sich aber genau

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259 (1925). Die ersten Beispiele waren BO und MgH.

[2]) Der Abstand der Bandkanten ist groß gegenüber dem Abstand der Bandenlinien.

wie das sechs-dimensionale Kepler-Problem, § 4, separieren in die Translations-Bewegung des Schwerpunkts (Masse $M = m_1 + m_2$) und die Relativ-Bewegung um den Schwerpunkt [Masse m = resultierende Masse $= m_1 m_2/(m_1 + m_2)$], Gl. (6) und (7) von S. 95. Die letztere Gleichung heißt jetzt, wenn wir die konstante Translations-Energie W_t in W hineinnehmen und die spezielle Coulombsche Wechselwirkung durch eine allgemeine Funktion V des Abstandes der beiden Massen ersetzen:

$$\Delta \psi + \frac{2m}{h^2}(W - V)\psi = 0. \tag{13}$$

Δ ist in den Relativ-Koordinaten der beiden Massen zu bilden. Wir setzen

$$V = f(\varrho), \quad \varrho = \frac{r}{a}. \tag{14}$$

Hier ist a der Abstand der beiden Massen m_1, m_2 voneinander in der Ruhelage. Es ist also $a = a_1 + a_2$, wenn a_1, a_2 die Schwerpunktsabstände von m_1, m_2 bedeuten. Aus den elementaren Schwerpunkts-Beziehungen folgt dann für das Trägheitsmoment

$$J = m_1 a_1^2 + m_2 a_2^2 = m a^2. \tag{15}$$

Nach Multiplikation mit a^2 kann (13) geschrieben werden:

$$\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2}(\varrho\psi) + \frac{1}{\varrho^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\varrho\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\varrho\psi}{\partial\varphi^2}\right] + \frac{2J}{h^2}(W - f(\varrho))\varrho\psi = 0. \tag{16}$$

Wir machen den Ansatz

$$\varrho\psi = F(\varrho)\, P_j^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \tag{16a}$$

und erhalten als Gleichung für den radialen Bestandteil $F(\varrho)$ bei Berücksichtigung der Differentialgleichung der Kugelfunktionen

$$\frac{d^2F}{d\varrho^2} - \frac{j(j+1)}{\varrho^2}F + \frac{2J}{h^2}(W - f(\varrho))F = 0. \tag{17}$$

Wir setzen $f(\varrho)$ im Anschluß an Bd. I, Zusatz 13, Gl. (5) von S. 712 an in der Form:

$$f(\varrho) = A - B\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + b(\varrho - 1)^3 + c(\varrho - 1)^4 + \cdots\right). \tag{18}$$

Dieser Ansatz genügt von selbst der Bedingung, daß $\varrho = 1$ (also $r = a$) eine Gleichgewichtslage der Massenpunkte im Kraftfelde $V = f(\varrho)$ wird, und ist vermöge der darin eingehenden verfügbaren Konstanten $A, B, b, c, \ldots$ von vollkommener Allgemeinheit; er entspricht einem beliebigen elektro-

statischen Kraftfeld, wie es zwischen zwei geladenen Ionen auftreten kann. Bilden wir nämlich die in der r-Richtung wirkende Kraft

$$\mathfrak{K} = -\frac{\partial f}{\partial r} = -\frac{1}{a} f'(\varrho) = \frac{B}{a}\left(-\frac{1}{\varrho^2} + \frac{1}{\varrho^3} + 3b(\varrho-1)^2 + 4c(\varrho-1)^3 + \cdots\right)$$
$$= -\frac{B}{a}\left(\frac{\varrho - 1}{\varrho^3} - 3b(\varrho-1)^2 - \cdots\right),$$

so sind alle Potenzen des Abstandes $\varrho - 1$ von der Gleichgewichtslage vertreten. Setzen wir hierin $b = c = \ldots = 0$, so haben wir einen nahezu (nicht vollkommen) harmonischen Oscillator, bei dem die rücktreibende Kraft $-\mathfrak{K}$ proportional mit $r - a$ wird (sofern man den Nenner ϱ^3 näherungsweise gleich 1 setzt). Der Koeffizient von $r - a$ ist dabei $\frac{B}{a^2}$; mit der resultierenden Masse m dividiert, gibt er das Quadrat der Kreisfrequenz für die kleinen Schwingungen des Oscillators. Nennen wir diese ω_0, so haben wir

$$\omega_0^2 = \frac{B}{J} \quad \text{oder} \quad B = J\,\omega_0^2 \tag{19}$$

Der Ansatz (18) rührt von A. Kratzer her; er war entscheidend für die ältere Entwicklung der Theorie der Bandenspektren und bietet die gleichen Vorteile für die gegenwärtige wellentheoretische Behandlung des Problems[1]. Er gestattet uns nämlich, wie wir sogleich zeigen werden, den „rotierenden Oscillator" nach der einfachen Polynom-Methode zu behandeln. Von den Korrektionsgliedern mit den Koeffizienten $b, c, \ldots$ sehen wir dabei ab; wollten wir sie berücksichtigen, so müßten wir unsere Polynom-Methode durch eine Störungsrechnung ergänzen. Einen von Ph. Morse herrührenden Ansatz, der sich den empirischen Daten der Bandenspektren noch besser anpassen läßt, werden wir in Zusatz 9 behandeln.

Unsere Differentialgleichung (17) lautet wegen (18) und (19):

$$\frac{d^2F}{d\varrho^2} + \left\{\lambda + \gamma^2\left(\frac{2}{\varrho} - \frac{1}{\varrho^2}\right) - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right\} F = 0, \tag{20}$$

mit den Abkürzungen

$$\lambda = \frac{2J}{h^2}(W - A), \quad \gamma = \frac{J\,\omega_0}{h}. \tag{21}$$

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden: $\lambda > 0$ und $\lambda < 0$, kontinuierliches und diskretes Spektrum. $\lambda = 0$ ist die Häufungsstelle des diskreten Spek-

[1]) Diese ist zuerst durchgeführt von E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367 (1926); **81**, 281 (1926).

trums (sowohl der Oscillations- wie der Rotationsbanden). An diese Grenze schließt sich das kontinuierliche Spektrum $\lambda > 0$ stetig an. Wir betrachten hier nur das diskrete Spektrum und setzen

$$-\lambda = \beta^2 = \frac{2J}{h^2}(A - W). \tag{22}$$

Hier ist β ebenso wie γ und λ eine reine Zahl.

Das asymptotische Verhalten von F für $\varrho \to \infty$ folgt dann aus der Gleichung

$$F'' = \beta^2 F \quad \text{zu} \quad F = e^{\pm \beta \varrho}.$$

Da wir fordern müssen, daß F für $\varrho \to \infty$ nicht unendlich wird, wählen wir das untere Vorzeichen im Exponenten und setzen

$$F = e^{-\beta\varrho} w. \tag{23}$$

Damit ergibt sich aus (20) als Differentialgleichung für die neue Unbekannte w:

$$\varrho^2 w'' - 2\beta\varrho \cdot \varrho w' + [-\gamma^2 - j(j+1) + 2\gamma^2 \varrho] w = 0. \tag{24}$$

Diese Gleichung hat wieder die Form von Gl. (9) in Zusatz 2. Sie kann also elementar durch Polynome integriert werden. Durch Vergleich von (24) mit jener Gl. (9) schließt man:

$$A_2 = 1,\ B_2 = 0,\ A_1 = 0,\ B_1 = -2\beta,\ A_0 = -\gamma^2 - j(j+1),\ B_0 = 2\gamma^2.$$

Setzt man also

$$w = \varrho^\alpha Q_n(\varrho), \quad Q_n = \text{Polynom } n\text{-ten Grades}, \tag{25}$$

so schließt man aus Gl. (10) und (12) in Zusatz 2:

$$\left\{\begin{aligned} &\alpha(\alpha - 1) = \gamma^2 + j(j+1), \\ &\alpha = \tfrac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + (j + \tfrac{1}{2})^2} \end{aligned}\right. \tag{26}$$

(bei sachgemäßer Unterdrückung des negativen Zeichens der Quadratwurzel) und

$$\beta = \frac{\gamma^2}{\alpha + n}. \tag{27}$$

β enthält nach (22) den Eigenwert W: unsere Bestimmungsgleichung (27) für β ist also zugleich die Lösung des Eigenwert-Problems. Indem wir α aus (26) in (27) einsetzen, erkennen wir, daß der Eigenwert von zwei Quantenzahlen j und n abhängt. Der Polynomial-Bestandteil Q_n der Eigenfunktionen, den wir jetzt ausführlicher Q_n^j schreiben, ist in Fig. 13 für $j = 0$ und die ersten Werte von n veranschaulicht.

Die Gl. (27) heißt ausführlich geschrieben, wenn wir α aus (26) einsetzen und n gleich der „Vibrations-Quantenzahl" v aus Gl. (8) machen:

$$\beta = \frac{\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2 + (j + \frac{1}{2})^2} + v + \frac{1}{2}}. \tag{28}$$

Beide Quantenzahlen j und v treten also halbzahlig auf, als $j + \frac{1}{2}$ und $v + \frac{1}{2}$. Zur Diskussion von (28) bemerken wir, daß $\gamma \gg 1$ ist. $\gamma/2$ bedeutet nämlich nach (21) das Verhältnis des Vibrations-Eigenwertes für $v = 0$ (das ist $h\nu_0/2 = \hbar\omega_0/2$) zum Rotations-Eigenwert für $j = 1$ (das ist $2Bh = \hbar^2/J$). Es ist aber bekannt, daß dieses Verhältnis eine große Zahl ist

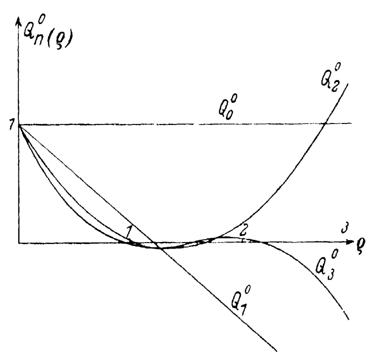


Fig. 13

Die ersten vier Polynome Q_n^0

$$Q_0^0 = 1,\quad Q_1^0 = 1 - \frac{\beta}{\alpha}\varrho,\quad Q_2^0 = 1 - 2\frac{2\beta\varrho}{2\alpha} + \frac{(2\beta\varrho)^2}{2\alpha(2\alpha+1)},$$

$$Q_3^0 = 1 - 3\frac{2\beta\varrho}{2\alpha} + 3\frac{(2\beta\varrho)^2}{2\alpha(2\alpha+1)} - \frac{(2\beta\varrho)^3}{2\alpha(2\alpha+1)(2\alpha+2)}.$$

Diese Darstellungen gewinnt man am leichtesten aus der unten abzuleitenden hypergeometrischen Formel (31). Für die Zeichnung ist $\gamma = 10$ gewählt und daraus α, β nach (26), (27) berechnet. In Wirklichkeit ist γ meist noch größer. Für $j > 0$ unterscheiden sich die Q_n^j von den hier dargestellten Q_n^0 bei nicht zu großem j nur wenig.

(vgl. Anm. 2 von S. 151, Größenordnung 20). Solange wir also j und v nicht zu groß nehmen, können wir (28) der Reihe nach wie folgt entwickeln, wobei wir zunächst nur die jeweils niedrigste Potenz in γ beibehalten:

$$\beta = \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \left(\frac{j+\frac{1}{2}}{\gamma}\right)^2 + \frac{v+\frac{1}{2}}{\gamma}}} = \frac{\gamma}{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{j+\frac{1}{2}}{\gamma}\right)^2 + \frac{v+\frac{1}{2}}{\gamma} + \cdots}$$

$$= \gamma\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{j+\frac{1}{2}}{\gamma}\right)^2 - \frac{v+\frac{1}{2}}{\gamma} + \cdots\right],$$

$$\beta^2 = \gamma^2\left[1 - \left(\frac{j+\frac{1}{2}}{\gamma}\right)^2 - 2\frac{v+\frac{1}{2}}{\gamma} + \cdots\right].$$

Daraus folgt wegen (21) und (22):

$$A - W = \frac{J\omega_0^2}{2}\left(1 - \frac{(j+\frac{1}{2})^2\hbar^2}{J^2\omega_0^2} - 2\frac{(v+\frac{1}{2})\hbar}{J\omega_0} + \cdots\right),$$

$$(29) \qquad W = \text{Const} + \frac{j(j+1)\hbar^2}{2J} + (v+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_0 + \cdots,$$

$$\text{Const} = A - \frac{J\omega_0^2}{2} + \frac{\hbar^2}{8J}.$$

Wir finden also, abgesehen von einem konstanten ersten Gliede, unser jetziges W in erster Näherung gleich der Überlagerung des Eigenwertes der reinen Rotation, Gl. (2), und der reinen Oscillation, Gl. (8). Das konstante erste Glied hängt mit der Dissoziations-Arbeit der zweiatomigen Molekel zusammen.

Unsere Gl. (28) enthält aber mehr als die erste Näherung, sie gibt vielmehr in exakter Form das allgemeine Gesetz, nach dem sich Oscillation und Rotation bei beliebigen Quantenzahlen stören. Z. B. findet man ohne Mühe auf dem angegebenen Wege als Glieder zweiter Ordnung:

$$(29\text{a}) \qquad -\frac{3\hbar^2(j+\frac{1}{2})^2}{2J} - \frac{3\hbar^3(j+\frac{1}{2})^2(v+\frac{1}{2})}{2\omega_0 J^2} - \frac{\hbar^4(j+\frac{1}{2})^4}{2\omega_0^2 J^3}.$$

Die beiden ersten Glieder stimmen genau überein mit den beiden Kratzerschen Korrektionsgliedern[1]) in Bd. I, Gl. (16) von S. 714, sofern man darin $b = c = 0$ setzt, wie wir es ja oben getan haben — mit dem einzigen Unterschiede, daß die dortigen ganzen Quantenzahlen m und n jetzt ersetzt sind durch die halben Zahlen $j + \frac{1}{2}$ und $v + \frac{1}{2}$. Das letzte Korrektionsglied ist als weniger wichtig an der angegebenen Stelle fortgelassen, aber in der Kratzerschen Original-Arbeit[2]) ebenfalls enthalten. Der enge Parallelismus der wellenmechanischen Rechnung zu der früheren Quantentheorie wird durch dieses Beispiel abermals belegt.

Natürlich wird es bei höheren Werten von j und v richtiger sein, Gl. (28) überhaupt nicht zu entwickeln, sondern in der ursprünglichen Form zu benutzen. Sowohl für $v \to \infty$ als auch für $j \to \infty$ ergibt sich dann aus (28) $\beta \to 0$, sofern wir überhaupt unsere Vorstellung nahezu harmonischer Bindung soweit extrapolieren dürfen. Der Grenzwert $\beta = 0$, d. h. nach

[1]) Der Vergleich beider Glieder ergibt übereinstimmend für die l. c., Bd. I benutzte Hilfsgröße u:

$$u = \frac{\hbar}{J\omega_0},$$

wie es nach der Definition dieser Größe sein muß.

[2]) Zeitschr. f. Phys. 3, 289 (1920).

(22) $\lambda = 0$ und $W = A$, würde hiernach eine Häufungsstelle sowohl für die Bandkanten ($v \to \infty$), als für die Bandenlinien jeder Kante ($j \to \infty$) bilden, wie wir bereits oben bei Gl. (21) andeuteten.

Um schließlich die Natur der hier eingeführten Polynome Q zu erläutern, setzen wir (25) in die Differentialgleichung (24) ein und finden, mit Rücksicht auf (26) und (27):

$$\varrho Q'' + 2(\alpha - \beta\varrho) Q' + 2\beta n Q = 0.$$

Führt man statt ϱ als unabhängige Variable $x = 2\beta\varrho$ ein und bezeichnet die Ableitungen nach x durch Punkte, so folgt

$$x\ddot{Q} + (2\alpha - x)\dot{Q} + nQ = 0. \tag{30}$$

Diese Differentialgleichung ist, von den Bezeichnungen abgesehen, dieselbe wie die der confluenten hypergeometrischen Funktion in § 2, Gl. (22). Wir haben also, wenn wir von einer belanglosen multiplikativen Konstante absehen:

$$Q = F(-n, 2\alpha, x) = F(-n, 2\alpha, 2\beta\varrho). \tag{31}$$

Die polynomiale Natur von Q ist auch aus dieser Darstellung ersichtlich: da nämlich das erste Argument von F eine negative ganze Zahl $-n = -v$ ist, bricht die Reihe für F mit dem n-ten Gliede ab. —

Zur Vervollständigung der Theorie der Bandenspektren sei auf Bd. I, S. 615 u. ff. verwiesen. Man hat dem hier behandelten Rotations- und Oscillations-Term als dritten den Elektronenterm zu überlagern, der in Wellenzahlen gemessen gegenüber dem Oscillationsterm um etwa ebensoviel größer ist, als dieser gegenüber dem Rotationsterm. Der Elektronenterm hat eine allgemeine Ähnlichkeit mit dem Balmer-Term der Serienspektren, läßt aber keine so typische Behandlung zu, wie die beiden vorher besprochenen Terme.

Auch bezüglich der Intensitätsfragen müssen wir uns hier kurz fassen. Im Prinzip wurden die Übergangs-Wahrscheinlichkeiten in den Rotations- und Oscillations-Sprüngen schon in Kap. I, § 9, behandelt. Die besonders interessanten Fragen, die bei Molekülen gleichartiger Atome, wie N_2, O_2, ..., auftreten, werden in Kap. IX zur Sprache kommen.

§ 12

Das Molekül als symmetrischer Kreisel

In Bd. I, Kap. 9, haben wir unterschieden zwischen zweiatomigen Molekülen, deren Trägheitsmoment um die Verbindungslinie der Kerne verschwindet und die daher kein Impuls-Moment um diese Achse aufnehmen können, und Kreisel-Molekülen, deren Trägheitsmomente durch ein Rotations-Ellipsoid dargestellt sind und die daher einen Drall um die

Symmetrie-Achse haben können. Letztere entsprechen dem „symmetrischen Kreisel" der gewöhnlichen Mechanik, sofern man die Konfiguration der Atome als starr ansehen darf. Das viel kompliziertere Problem des unsymmetrischen Kreisels (allgemeines Trägheitsellipsoid) werden wir hier nicht behandeln.

Die Frage nach der Quantelung des symmetrischen Kreisel-Moleküls hat ein praktisches Interesse gewonnen, seitdem Henri[1]) im Formaldehyd, CH_2O, ein Beispiel gefunden hat, dessen Bandenspektren die deutlichen Kennzeichen von zwei verschiedenen, nicht verschwindenden Trägheitsmomenten tragen. Die Quantenformel für solche Moleküle wurde schon in Bd. I, S. 634, mitgeteilt, und zwar in derjenigen endgültigen Form, welche die wellenmechanische Behandlung[2]) geliefert hat. Es handelt sich im folgenden um den Beweis dieser Formel.

Das Punktsystem des um einen festen Punkt 0 rotierenden starren Körpers hat drei Freiheitsgrade; geeignete Koordinaten sind die Eulerschen Winkel, die gewöhnlich ϑ, ψ, φ genannt werden, für die wir hier aber, da ψ für die Wellenfunktion verbraucht ist, die Bezeichnungen ϑ, φ, χ benutzen werden. Diese Winkel definieren bekanntlich die Lage des im Kreisel festen Bezugs-Systems der „Figurenachse" (Z-Achse = Rotations-Achse des Trägheits-Ellipsoids) und Äquatorebene (XY-Ebene) gegen ein im Raume festes, übrigens aber beliebig gelegenes $x\,y\,z$-System, wobei die Schnittlinie der XY- mit der $x\,y$-Ebene „Knotenlinie" heißt. Und zwar bedeutet ϑ den Winkel zwischen z- und Z-Achse, φ den Winkel zwischen Knotenlinie und x-Achse, χ den Winkel zwischen Knotenlinie und X-Achse; ϑ liegt zwischen 0 und π, χ und φ zwischen 0 und $2\,\pi$.

Die kinetische Energie des symmetrischen Kreisels wird als Funktion dieser Winkel und der zugehörigen Winkelgeschwindigkeit geschrieben:

$$T(q, \dot q) = \frac{J}{2}(\dot\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,\dot\varphi^2) + \frac{K}{2}(\dot\chi + \cos\vartheta\,\dot\varphi)^2, \tag{1}$$

J = Trägheitsmoment um eine äquatoriale Achse, K = Trägheitsmoment um die Figurenachse.

---

[1]) Victor Henri u. Swend Aage Schou, Zeitschr. f. Phys. **49**, 774 (1928).

[2]) F. Reiche, Zeitschr. f. Phys. **39**, 444 (1926). R. de L. Kronig u. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262 (1927); C. Manneback, Phys. Zeitschr. **28**, 72 (1927); D. M. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318 (1926) (nach der Matrizen-Methode). Wegen Intensitätsfragen vgl. Rademacher u. Reiche, Zeitschr. f. Phys. **42**, 453 (1927).

Wir beweisen diese wohlbekannte Formel wie folgt: Wir gehen aus von der allgemeinen Definitionsgleichung der Haupt-Trägheitsmomente

$$T = \tfrac{1}{2}\,(A\,\omega_X^2 + B\,\omega_Y^2 + C\,\omega_Z^2);$$

$\omega_X, \omega_Y, \omega_Z$ beziehen sich auf die soeben genannten, im Kreisel festen Hauptachsen X, Y, Z (die gewöhnliche Bezeichnung p, q, r vermeiden wir, weil

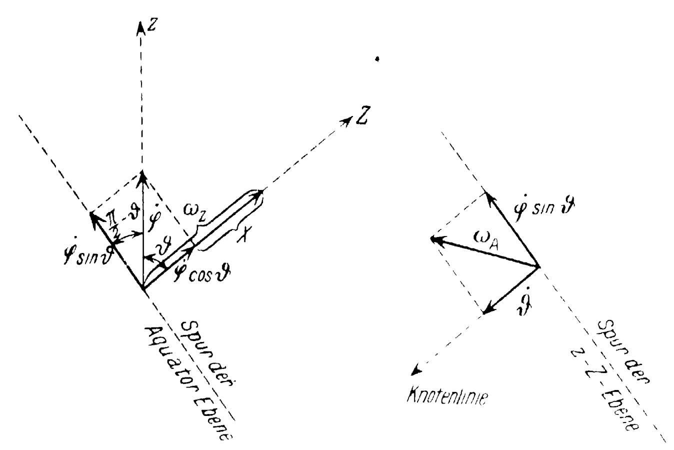


Fig. 14a.
Ebene durch die Figurenachse (Z-Achse) und die z-Achse. Projektion des Drehungvektors auf die Figurenachse und auf die Spur der Äquator-Ebene.

Fig. 14b.
Projektion des Drehungsvektors in die Äquator-Ebene.

wir p und q in der allgemeinen Bedeutung der Lagen- und Impuls-Koordinaten zu benutzen haben werden). Für den symmetrischen Kreisel $A = B = J$, $C = K$ hat man also

$$T = \frac{J}{2}\,\omega_A^2 + \frac{K}{2}\,\omega_Z^2. \tag{2}$$

$\omega_A = (\omega_X^2 + \omega_Y^2)^{1/2}$ bedeutet die senkrechte Projektion des Drehungsvektors ω in die Äquator-Ebene, ω_Z diejenige auf die Figurenachse. Daneben betrachten wir die schiefwinkligen Komponenten des Drehungsvektors, nämlich $\dot\vartheta, \dot\varphi, \dot\chi$ nach der Knotenlinie, der z-Achse und der Figurenachse. Wir haben also den Drehungsvektor ω in doppelter Weise aufgelöst, einmal in die rechtwinkligen Komponenten ω_Z und ω_A, sodann in den schief-

winkligen Linienzug ϑ, φ, χ, vgl. Fig. 14a, 14b. Projizieren wir diesen Linienzug auf die Figurenachse, so entsteht ω_Z: also (Fig. 14a)

$$\omega_Z = \dot\chi + \cos\vartheta\,\dot\varphi. \tag{3a}$$

$\dot\vartheta$ liefert hier keinen Beitrag, weil die Knotenlinie senkrecht zur Figurenachse steht. Sodann projizieren wir diesen Linienzug in die Äquatorebene (Fig. 14b). Hierbei gibt $\dot\chi$ keinen Beitrag, weil die Figurenachse senkrecht auf der Äquatorebene steht. $\dot\vartheta$ liegt von selbst in der Äquatorebene, nämlich in der Knotenlinie; die Projektion von $\dot\varphi$ fällt in die zur Knotenlinie senkrechte Richtung (nämlich in die Spur der Zeichenebene von Fig. 14a). Somit ergibt sich

$$\omega_A^2 = \dot\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,\dot\varphi^2. \tag{3b}$$

Setzt man nun (3a, b) in (2) ein, so hat man (1) bewiesen. Beachtet man noch, daß die X-Achse mit der Knotenlinie den Winkel χ, also die Y-Achse den Winkel $\chi - \pi/2$ bildet, so hat man auch die über (3b) hinausgehenden Gleichungen:

$$\begin{cases} \omega_X = \cos\chi\,\dot\vartheta + \sin\chi\sin\vartheta\,\dot\varphi, \\ \omega_Y = \sin\chi\,\dot\vartheta - \cos\chi\sin\vartheta\,\dot\varphi. \end{cases} \tag{3c}$$

Aus (1) folgt nun nach dem allgemeinen Zusammenhang zwischen Impuls p und kinetischer Energie $T(q, \dot q)$

$$p_\vartheta = J\dot\vartheta, \quad p_\varphi = (J\sin^2\vartheta + K\cos^2\vartheta)\,\dot\varphi + K\cos\vartheta\,\dot\chi,$$
$$p_\chi = K(\dot\chi + \cos\vartheta\,\dot\varphi).$$

Durch Auflösen und Einsetzen in $T(q, \dot q)$ erhält man:

$$T(q, p) = \frac{p_\vartheta^2}{2J} + \frac{(p_\varphi - \cos\vartheta\,p_\chi)^2}{2J\sin^2\vartheta} + \frac{p_\chi^2}{2K}. \tag{4}$$

Wir nennen den Koeffizienten von $p_\vartheta^2, 2p_\vartheta p_\varphi, \ldots$ in diesem Ausdruck bzw. $g_{\vartheta\vartheta}, g_{\vartheta\varphi}, \ldots$, haben also nach (4):

$$\begin{cases} g_{\vartheta\vartheta} = \dfrac{1}{2J}, \quad g_{\varphi\varphi} = \dfrac{1}{2J\sin^2\vartheta}, \quad g_{\chi\chi} = \dfrac{\cos^2\vartheta}{2J\sin^2\vartheta} + \dfrac{1}{2K}, \\ g_{\vartheta\varphi} = g_{\vartheta\chi} = 0, \quad g_{\varphi\chi} = -\dfrac{\cos\vartheta}{2J\sin^2\vartheta}. \end{cases} \tag{5}$$

Hieraus folgt als Diskriminante Δ der quadratischen Form $T(q,p)$

$$
(6)\quad
\begin{cases}
\Delta = |g_{kl}| = \begin{vmatrix} \frac{1}{2J} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2J\sin^2\vartheta} & \frac{-\cos\vartheta}{2J\sin^2\vartheta} \\ 0 & \frac{-\cos\vartheta}{2J\sin^2\vartheta} & \frac{\cos^2\vartheta}{2J\sin^2\vartheta}+\frac{1}{2K} \end{vmatrix} \\
= \frac{1}{8J^2K\sin^2\vartheta}.
\end{cases}
$$

Jetzt stützen wir uns auf Zusatz 10; wir berechnen nach Gl. (20) daselbst die Funktional-Determinante D, nämlich:

$$
(7)\qquad D = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} = 2J\sin\vartheta\sqrt{2K}.
$$

Mit den Ausdrücken (4) und (7) gehen wir in die Schrödinger-Gleichung (16) in Zusatz 10 ein; daß die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Gleichung im Falle unserer starren Molekel erfüllt sind, wird am Ende jenes Zusatzes erörtert. Wir erhalten:

$$
(8)\quad
\begin{cases}
\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\left(\frac{\cos^2\vartheta}{\sin\vartheta}+\frac{J}{K}\sin\vartheta\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\chi^2} \\
-\frac{2\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi\,\partial\chi}+\frac{2J}{\hbar^2}\sin\vartheta\, W\psi = 0.
\end{cases}
$$

Da wir uns nur für die kräftefreie Bewegung unserer Molekel interessieren, haben wir $V = 0$ gesetzt.

Aus (8) folgt zunächst, daß χ und φ zyklische Koordinaten sind, wie in der gewöhnlichen Mechanik des symmetrischen Kreisels. In letzterer hat dies bekanntlich zur Folge, daß die zugehörigen Impulse p_χ und p_φ konstant sind; in der Wellenmechanik gestattet derselbe Umstand, die Abhängigkeit der Wellenfunktion von χ und φ in der speziellen Exponentialform anzusetzen:

$$
(9)\qquad \psi = \Theta(\vartheta)\, e^{i\tau\chi + i\tau'\varphi}.
$$

Hier müssen τ und τ' ganze (positive oder negative) Zahlen sein, da ψ eine im Bereich der Koordinaten eindeutige und daher in φ und χ periodische Funktion mit der Periode 2π sein muß. Gl. (8) geht dann in eine gewöhnliche Differentialgleichung für die Unbekannte Θ über:

$$
(10)\quad
\begin{cases}
\sin\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)-\Big[\tau'^2+\left(\cos^2\vartheta+\frac{J}{K}\sin^2\vartheta\right)\tau^2 \\
-2\cos\vartheta\,\tau\tau'-\frac{2JW}{\hbar^2}\sin^2\vartheta\Big]\Theta = 0.
\end{cases}
$$

Wir führen, wie bei den Kugelfunktionen, als neue unabhängige Variable $x = \cos\vartheta$ ein und setzen abkürzend

$$\lambda = \frac{2JW}{\hbar^2} + \tau^2 - \frac{J}{K}\tau^2. \tag{10a}$$

Dann entsteht aus (10) nach leichter Umrechnung

$$\begin{cases}(1-x^2)^2\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx} \\ + [\lambda(1-x^2) - \tau^2 - \tau'^2 + 2\tau\tau' x]\Theta = 0.\end{cases} \tag{11}$$

Die einzigen singulären Punkte dieser Differentialgleichung im Bereich $-1 \leqq x \leqq +1$ sind die Grenzpunkte $x = \pm 1$. Um den Charakter dieser Singularitäten zu prüfen, schreiben wir

$$1 \mp x = y, \tag{11a}$$

also

$$x = \pm(1-y), \quad 1 \pm x = 2 - y \tag{11b}$$

und haben statt (11), wenn die Striche Differentiationen nach y bedeuten:

$$\begin{cases} y^2(2-y)^2\Theta'' + 2y(1-y)(2-y)\Theta' \\ -\{\lambda y(2-y) - (\tau \mp \tau')^2 \mp 2\tau\tau' y\}\Theta = 0. \end{cases} \tag{12}$$

Wir machen wie in allen früheren Fällen den Ansatz

$$\Theta = y^\gamma \sum a_\nu y^\nu \tag{13}$$

und finden für γ die charakteristische Gleichung [durch Nullsetzen des Faktors von y^γ in der Potenzentwicklung der linken Seite von (12)]:

$$4\gamma(\gamma-1) + 4\gamma - (\tau \mp \tau')^2 = 0,$$

d. h.

$$4\gamma^2 = (\tau \mp \tau')^2, \quad \gamma = \frac{|\tau \mp \tau'|}{2}. \tag{14}$$

Indem wir das Zeichen des absoluten Betrages eingeführt haben, haben wir bereits diejenige Auswahl zwischen den Wurzeln getroffen, die für die Stetigkeit der Eigenfunktion erforderlich ist.

Wir spalten weiterhin von Θ die beiden charakteristischen Potenzen in den singulären Punkten ab: y zählen wir dabei beispielsweise von der Stelle $x = -1$ aus, so daß nach (11a, b) wird $1 + x = y$, $1 - x = 2 - y$. Dann ändert sich der Ansatz (13) ab in:

$$\Theta = f\cdot v, \quad f = (2-y)^{\frac{|\tau-\tau'|}{2}}\, y^{\frac{|\tau+\tau'|}{2}}. \tag{15}$$

Wir suchen die Differentialgleichung, der v genügt. Zu dem Ende setzen wir (15) in Gl. (12), die jetzt mit dem unteren Vorzeichen zu nehmen ist, ein und heben den Faktor $y(2-y)f$ heraus; es entsteht:

$$(16)\quad \begin{cases} y(2-y)v'' + [|\tau+\tau'|(2-y) - |\tau-\tau'|y + 2(1-y)]v' \\ \quad + (\lambda + \Lambda)v = 0. \end{cases}$$

Als Wert der hier eingeführten Abkürzung Λ erhält man nach einigen Reduktionen

$$(16\text{a})\quad \Lambda = -\tfrac{1}{2}(\tau^2+\tau'^2) - \tfrac{1}{2}|\tau^2-\tau'^2| - \tfrac{1}{2}|\tau-\tau'| - \tfrac{1}{2}|\tau+\tau'|,$$

Führt man noch die weitere Abkürzung ein

$$(16\text{b})\quad \tau^* = \tfrac{1}{2}(|\tau+\tau'| + |\tau-\tau'|),$$

so kann man statt (16a) auch schreiben:

$$(16\text{c})\quad \Lambda = -\tau^{*2} - \tau^* = -\tau^*(\tau^*+1),$$

und Gl. (16) geht über in

$$(17)\quad \begin{cases} y(2-y)v'' + 2[1+|\tau+\tau'| - y(\tau^*+1)]v' \\ \quad + [\lambda - \tau^*(\tau^*+1)]v = 0. \end{cases}$$

Wir vergleichen (17) mit der allgemeinen Gleichungsform (9) in Zusatz 2 und konstatieren zunächst nach der dortigen Gl. (10), daß $\alpha = 0$ eine Lösung der charakteristischen Gleichung ist, wie es sein muß, da wir den Potenzfaktor für die Stelle $y = 0$ bereits abgespalten haben, vgl. (15). Mit Rücksicht darauf ergibt Gl. (12) in Zusatz 2:

$$(18)\quad \lambda = n(n-1) + 2n(\tau^*+1) + \tau^*(\tau^*+1).$$

n ist der Grad des Polynoms, das wir durch unsere Bedingung des Abbrechens erzwungen haben. Gl. (18) ist gleichbedeutend mit

$$(19)\quad \lambda = j(j+1),$$

wenn wir setzen

$$(20)\quad j = n + \tau^*.$$

Dieses j ist eine positive ganze Zahl. Denn n ist als Grad eines Polynoms eine solche Zahl und τ^* ist nach (16b) einfach gleich der größeren der beiden positiven Zahlen $|\tau|$ und $|\tau'|$.

Aus (19) folgt nun wegen (10a):

$$(21)\quad W = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2J} + \frac{\tau^2\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right).$$

Dies ist die zu beweisende Gleichung (7) aus Bd. I, S. 634, mit unwesentlicher Änderung in der Bezeichnung: τ statt j_0. In der Tat entspricht unser jetziges τ, welches ja zum Drehwinkel φ um die Figurenachse gehört, dem früheren j_0 und mißt wie j_0 den „Eigenimpuls" des Kreisels. Auch das in

Bd. I, S. 635 unten betonte Ausfallen von Bandenlinien beiderseits der Nullinie steckt in unserer Formel. Während nämlich n als Grad unseres Polynoms alle Werte 0, 1, 2, ... annehmen kann, ist j nach (20) auf die Werte $j \geqq \tau^*$ eingeschränkt. Schließlich ist auch das Auftreten eines Nullzweiges (Bd. I, S. 635 oben) wellenmechanisch zu begründen. Denn die Auswahlregeln für j werden bei Zugrundelegung unseres Ansatzes (8), der einer aus Präzession und Rotation zusammengesetzten Bewegung entspricht, verschieden von den Auswahlregeln, die wir im Falle der reinen Rotation erhalten haben: Der Übergang $j \rightarrow j$ ist nicht, wie bei der reinen Rotation, verboten.

Was den analytischen Charakter der hier auftretenden Polynome betrifft, so erwähnen wir nur, daß auch sie Sonderfälle der hypergeometrischen Reihe, nämlich sogenannte Jacobische Polynome sind. Hund[1]) weist auf einen interessanten Zusammenhang hin zwischen den Eigenfunktionen unseres Problems und den auf vier Dimensionen erweiterten Kugelfunktionen, durch den auch die Natur der Jacobischen Polynome beleuchtet wird.

[1]) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **51**, 11 (1928) und Göttinger Nachr. 1927, S. 465.

3. Kapitel

Allgemeine Methoden und Gesichtspunkte

§ 1

Wellenpakete

In Kap. I, § 7, haben wir als sinngemäße Deutung der Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeitsauffassung kennengelernt. Wir betrachten den einfachsten Fall der kräftefreien Bewegung eines Massenpunktes m in einer Dimension x und definieren die „Lage“ des Punktes statistisch durch seine Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit $|u(x,t)|^2$. Die Wahrscheinlichkeit der Anfangslage denken wir uns durch Messungen ermittelt etwa in der Form einer Fehlerkurve:

$$(1) \qquad |u(x,0)|^2 = C^2 e^{-\frac{x^2}{b^2}}.$$

Die (reelle) Konstante C kann durch die Normierungsforderung festgelegt werden:

$$(2) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} |u(x,0)|^2 \, dx = 1, \quad \text{also} \quad C^2 = \frac{1}{b\sqrt{\pi}}.$$

Die reziproke Länge $1/b$ ist ein Maß für die Genauigkeit des angewandten Meßverfahrens. Durch (1) ist aber die Wellenfunktion $u(x,0)$ nur bis auf eine willkürliche Phase bestimmt. Für die Phase machen wir den mit (1) verträglichen Ansatz

$$(3) \qquad u(x,0) = C e^{-\frac{x^2}{2b^2} + ikx}.$$

Welche Rolle hier die Wellenzahl k spielt, werden wir uns noch klarmachen müssen.

Das Verhalten der Wellenfunktion und damit des Massenpunktes in den folgenden Zeitpunkten wird geregelt durch die Gleichung I. 6. 9 (potentielle Energie = 0 gesetzt):

$$(4) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{2m}{i\hbar} \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Dies ist die Form der Diffusionsgleichung mit rein imaginärem Diffusionskoeffizienten (vgl. S. 44):

$$a = \frac{i\hbar}{2m}. \tag{4a}$$

Diejenige Lösung der Differentialgleichung (4), die für $t = 0$ den vorgeschriebenen Wert $u(x, 0)$ annimmt, läßt sich bekanntlich in der Form schreiben:

$$u(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{a\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4at}} u(\xi,0)\, d\xi, \tag{5}$$

oder voll ausgeschrieben nach (3):

$$u(x,t) = \frac{C}{2\sqrt{a\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4at} - \frac{\xi^2}{2b^2} + ik\xi}\, d\xi. \tag{6}$$

Wir setzen

$$\frac{(x-\xi)^2}{4at} + \frac{\xi^2}{2b^2} - ik\xi = (\alpha\xi - \beta)^2 - A$$

und haben durch Koeffizientenvergleich

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{1}{4at} + \frac{1}{2b^2}}, \qquad \beta = \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{x}{2at} + ik\right), \\ A &= \frac{1}{4\alpha^2}\left(\frac{ikx - x^2\, 2b^2}{at} - k^2\right). \end{aligned} \right. \tag{7}$$

Damit wird

$$u(x,t) = \frac{Ce^A}{2\sqrt{a\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\alpha\xi-\beta)^2} d\xi = \frac{Ce^A}{2\alpha\sqrt{at}}. \tag{8}$$

Wir gehen zum Quadrat des Absolutwertes über:

$$|u(x,t)|^2 = \frac{C^2 e^{A + A^*}}{4|\alpha|^2 |a| t}. \tag{9}$$

Nach einigen elementaren Umrechnungen findet man mit Rücksicht auf (7), (4a) und (2):

$$|u(x,t)|^2 = \frac{1}{b\sqrt{\pi}\sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{m b^2}\right)^2}} \exp\left(-\frac{(x - k\hbar t/m)^2}{b^2(1 + (\hbar t/m b^2)^2)}\right). \tag{10}$$

Das Maximum dieser Funktion liegt bei gegebenem t an der Stelle $x = k\hbar t/m$. Die (konstante) Geschwindigkeit v, mit der sich dieses Maximum fortbewegt, ist daher

$$v = \frac{k\hbar}{m}, \tag{11}$$

der zugehörige Impuls ist $k\hbar$; folglich hat k die Bedeutung der de Broglieschen Wellenzahl $2\pi/\lambda$, die zum Maximum des Wellenpakets gehört. Damit ist auch der Sinn der Phase in $u(x, 0)$, Gl. (8), erklärt.

Während nun das Maximum mit unverminderter Geschwindigkeit fortschreitet, breitet sich das Wellenpaket immer mehr aus. In der Tat nimmt die Amplitude [erster Faktor in (10)] mit wachsendem t ab; andererseits wächst die Halbwertsbreite des Maximums an, wie man am zweiten Faktor erkennt. Die Anfangsbreite des Wellenpakets $2b$ hat sich verdoppelt, wenn der Nenner des Exponentialfaktors $4b^2$ geworden ist, wenn also gilt

$$1 + (\hbar t/m b^2)^2 = 4 \quad \text{oder} \quad t = \sqrt{3}\,\frac{m b^2}{\hbar}. \tag{12}$$

Ein Wellenpaket, das einem Massenpunkt mit der Masse 1 g und einer (gemessenen) Anfangsbreite von 2 mm entspricht (d. h. $b = 0{,}1$ cm), verdoppelt seine Breite in der Zeit von etwa $6 \cdot 10^{17}$ Jahren. Setzen wir aber $m = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ (Elektron) und wie vorher $b = 0{,}1$ cm (also $\gg$ Atom-Durchmesser), so wird die entsprechende Zeit etwa $2 \cdot 10^{-2}$ sec. Aber auch hier ist die Verbreiterung bei den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht merklich, denn selbst langsame Elektronen von etwa $^1/_{100}$ Lichtgeschwindigkeit brauchen zum Durchlaufen einer 1 m langen Röhre nur $3 \cdot 10^{-5}$ sec. **Für makroskopische Anfangsbreiten spielt also dieser quantenmechanische Effekt keine Rolle.** Er hängt engstens mit der Unschärferelation zusammen, wie wir in § 6 sehen werden. Setzen wir dagegen $b = 10^{-8}$ cm (Atomdimensionen) und wie vorher $m = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ g (Elektron), so haben wir nach (12) $t \approx 10^{-16}$ sec. Das Wellenpaket zerfließt völlig in ungeheuer kurzer Zeit.

Daraus folgt, daß man das Absolutquadrat der Wellenfunktion nicht mit der Ladungsdichte der Teilchen im eigentlichen, elementaren Sinne identifizieren darf (vgl. Kap. I, S. 54). Denn sonst würde man aus der vorigen Betrachtung das Resultat erhalten, daß das Elektron sich fast augenblicklich nach der Ortsmessung über ein beliebig großes Gebiet verteilt hätte, was den elementarsten Erfahrungstatsachen widerspricht. Man findet ja stets praktisch punktförmige Elektronen. Es bleibt wohl kaum eine andere Möglichkeit als die statistische Auffassung der Wellenfunktion, die wir bereits in Kap. I, § 7 kennenlernten: Wenn die Genauigkeit, mit

der wir den Ort des Elektrons zur Zeit $t = 0$ feststellten, sehr groß ist, so besteht nach ungeheuer kurzer Zeit praktisch die gleiche Wahrscheinlichkeit dafur, das Elektron bei einer zweiten Ortsmessung an einem anderen Orte anzutreffen. Bei den normalen Kathodenstrahlen dagegen bleibt, im Einklang mit dem Experiment, die Wahrscheinlichkeit, Elektronen anzutreffen, auf den eigentlichen geometrisch definierten „Strahl" beschränkt.

§ 2

Wellenmechanische Umdeutung klassischer Größen

Wir bilden mit der statistischen Wahrscheinlichkeit $|u|^2 = u^* u$ den wellenmechanischen Mittelwert der Koordinate q oder, wie wir auch sagen konnen, die Schwerpunkts-Koordinate des durch u gegebenen Wellenbildes (Wellenpakets):

$$\bar{q} = \int u^* q\, u\, d\tau. \tag{1}$$

Der Kurze halber rechnen wir mit dem einzelnen Massenpunkt, verstehen also unter $d\tau$ das dreidimensionale Volumenelement; wir bemerken aber, daß sich alles Folgende leicht auf beliebige Systeme von Massenpunkten oder Elektronen erweitern laßt. Wir nehmen an, daß u im Unendlichen so stark verschwindet, daß nicht nur Integrale wie (1) konvergieren, sondern daß auch alle durch Integration oder partielle Integration entstehenden Oberflächen-Integrale [vgl. z. B. Gl. (3 b)] verschwinden.

Machen wir in (1) u und u^* speziell gleich der n-ten Eigenfunktion eines bestimmten wellenmechanischen Problems, so bedeutet $\bar{q}$ zugleich das n-te Diagonal-Element q_{nn} der Koordinaten-Matrix (vgl. § 1). Indem wir u^* durch u_n^* und u durch u_m ersetzen, erhalten wir das allgemeine Matrix-Element

$$q_{nm} = \int u_n^* q\, u_m\, d\tau. \tag{1a}$$

A. Impuls und Energie

Wir haben bereits in Kap. I. § 6. zur Ableitung der Wellengleichung den mechanischen Impuls p ersetzt durch den Operator

$$p = \frac{\hbar}{i} \operatorname{grad}. \tag{2}$$

Wir erhalten von hier aus den wellenmechanischen Mittelwert des Impulses nach dem Vorbild von (1) durch Integration uber das ganze Wellenbild in der Form:

$$\bar{p} = \int u^* p\, u\, d\tau = \frac{\hbar}{i} \int u^* \operatorname{grad} u\, d\tau. \tag{3}$$

Dies ist unsere wellenmechanische Umdeutung des klassischen Impuls-Begriffes. Für ein Problem mit Eigenfunktionen bilden wir:

$$p_{nm} = \frac{h}{i} \int u_n^* \operatorname{grad} u_m \, d\tau. \tag{3a}$$

Offenbar ist in Ausdrucken wie (3), (3a) die Reihenfolge, in der der Operator p und die Faktoren u, u^* auftreten, wesentlich. Operatoren verhalten sich im allgemeinen „nicht kommutativ". Dagegen konnen wir in Gl. (1), in der nur gewohnliche Faktoren auftreten, die Reihenfolge beliebig vertauschen, so daß wir diese Gleichung ebenso gut in der Form schreiben konnen:

$$\bar{q} = \int q |u|^2 \, d\tau = \int q \varrho \, d\tau.$$

Es ist fur das Folgende bequem, die Darstellung (3) zu „symmetrisieren", indem man davon die evidente Gleichung abzieht:

$$0 = \frac{h}{2i} \int \operatorname{grad} (u^* u) \, d\tau = \frac{h}{2i} \int (u^* \operatorname{grad} u + u \operatorname{grad} u^*) \, d\tau. \tag{3b}$$

Dadurch entsteht

$$\bar{p} = \frac{h}{2i} \int (u^* \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} u^*) \, d\tau. \tag{3c}$$

Zwischen p und q besteht in der klassischen Mechanik die Beziehung

$$p = m \dot{q}. \tag{4}$$

Dieselbe Beziehung besteht wellenmechanisch zwischen den betreffenden Mittelwerten:

$$\bar{p} = m \dot{\bar{q}}. \tag{4a}$$

Zum Beweise berechnen wir aus (1)

$$\dot{\bar{q}} = \int q (\dot{u} u^* + u \dot{u}^*) \, d\tau. \tag{5}$$

Hier mussen wir die Differentialquotienten nach der Zeit aus (I. 6. 9) einsetzen:

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{u} &= -\frac{h}{2im} \left(\Delta u - \frac{2m}{h^2} V u \right), \\ \dot{u}^* &= +\frac{h}{2im} \left(\Delta u^* - \frac{2m}{h^2} V u^* \right). \end{aligned} \right. \tag{6}$$

Dann hebt sich in (5) das Glied mit V heraus, und es bleibt

$$m \dot{\bar{q}} = -\frac{h}{2i} \int q (u^* \Delta u - u \Delta u^*) \, d\tau. \tag{7}$$

Nun ist (Greenscher Satz in differentieller Form):

$$u^* \Delta u - u \Delta u^* = \operatorname{div}(u^* \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} u^*).$$

Durch partielle Integration von (7) schafft man die „Divergenz" fort. Ist z. B. $q = x$, so liefert von den drei Differentialquotienten, aus denen sich div in rechtwinkligen Koordinaten zusammensetzt, nur derjenige nach x einen von Null verschiedenen Wert. In diesem Falle ergibt sich aus (7) — bis auf ein Oberflächenintegral, das sich auf das Unendlich-Ferne bezieht und das daher (siehe oben) als verschwindend angenommen wird —:

$$m \dot{x} = \frac{h}{2i} \int \left(u^* \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial u^*}{\partial x} \right) d\tau.$$

Ebenso gilt allgemein:

$$m \dot{q} = \frac{h}{2i} \int (u^* \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} u^*) \, d\tau. \tag{8}$$

Die rechte Seite ist aber unsere Definition (3c) von $\bar{p}$: Gl. (4a) ist also bewiesen.

Wir bilden weiter den wellenmechanischen Mittelwert der kinetischen Energie K, deren klassischer Ausdruck ist

$$K = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \tag{9}$$

Mit (2) erhalten wir

$$\overline{K} = -\frac{h^2}{2m} \int u^* \Delta u \, d\tau. \tag{10}$$

Wir vergleichen dies mit dem wellenmechanischen Mittel der potentiellen Energie V, falls eine solche als reine Funktion der Koordinaten existiert:

$$\overline{V} = \int u^* V u \, d\tau, \tag{11}$$

und mit dem des Hamilton-Operators $H = K + V$:

$$\overline{H} = \overline{K} + \overline{V}. \tag{12}$$

Setzen wir aus (10) und (11) ein, so erhalten wir

$$\overline{H} = -\frac{h^2}{2m} \int u^* \left(\Delta u - \frac{2m}{h^2} V u \right) d\tau. \tag{13}$$

Ist u im besonderen eine der zum Hamilton-Operator H gehörenden stationären Wellenfunktionen

$$u = u_n = \psi_n e^{-i \omega_n t},$$

so wird die Klammer in (13) nach der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{2m}{h^2} W_n u_n$$

und es folgt wegen der Normierung der Wellenfunktion:

$$\overline{H} = \overline{H}_{nn} = W_n. \tag{13a}$$

Ersetzen wir andererseits in (13) u^*, u durch u_n^*, u_m, so erhalten wir aus (13) wegen der Orthogonalitätsbedingung:

$$\overline{H}_{nm} = 0, \quad \text{also auch} \quad \overline{K}_{nm} + \overline{V}_{nm} = 0. \tag{13b}$$

Der Hamilton-Operator wird durch die Eigenfunktionen auf Diagonalform gebracht. Man kann dies geradezu als Definition der zu H gehörenden Eigenfunktionen ansehen.

B. Allgemeine Bemerkung über Operatoren und ihr wellenmechanisches Mittel

Die Definition des Impuls-Operators in (2) können wir dazu benutzen, um eine allgemeine Vorschrift zur Bildung des wellenmechanischen Analogons einer beliebigen klassischen Größe zu geben. Wir denken uns eine solche Größe L als Funktion von Koordinaten und Impuls gegeben:

$$L = L(q, p)$$

und ordnen ihr den Operator zu:

$$L = L\left(q, \frac{h}{i} \operatorname{grad}\right).$$

Wir können dann sofort den wellenmechanischen Mittelwert der Größe L definieren durch:

$$\overline{L} = \int u^* L\left(q, \frac{h}{i} \operatorname{grad}\right) u \, d\tau. \tag{14}$$

Die vorhergehende Berechnung der kinetischen und potentiellen Energie fällt unter diese allgemeine Regel. Dasselbe gilt von den im folgenden zu bildenden Mittelwerten.

C. Schwerpunkts- und Flächensatz, Virialsatz

Die Grundgleichung der klassischen Mechanik für ein einzelnes Massenteilchen lautet bei einem konservativen Kraftsystem:

$$\dot{p} = -\operatorname{grad} V. \tag{I}$$

Daraus folgt unter Zugrundelegung eines beliebigen Bezugspunktes 0 durch **vektorielle** Multiplikation mit dem von 0 ausgehenden Radiusvektor $\mathfrak{r}$ der **Flächensatz** in seiner allgemeinen Form:

$$\frac{d}{dt}[\mathfrak{r}\, p] = -[\mathfrak{r}, \operatorname{grad} V]. \tag{II}$$

Ebenso folgt durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{r}$ der **Virialsatz:**

$$\text{(III)} \qquad \frac{d}{dt}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}) = 2K - (\mathfrak{r}, \operatorname{grad} V).$$

Hier ist K wie vorher die kinetische Energie, $-(\mathfrak{r}, \operatorname{grad} V)$ das „Virial" des Kraftsystems. Der Virialsatz ist bekanntlich besonders nützlich bei periodischen oder quasi-periodischen Bewegungen und besagt dann: im Zeitmittel ist die doppelte kinetische Energie dem Virial entgegengesetzt gleich. Das Theorem in Bd. I, Zusatz 8, fällt unter diesen Satz.

Es sei noch bemerkt, daß für die Zwecke der Mechanik die Beschränkung auf ein konservatives Kraftsystem unnötig ist, daß sie aber für die Wellenmechanik solange unerläßlich ist, als wir mit den einfachen Wellengleichungen (6) auskommen wollen.

Das wellenmechanische Analogon der Sätze I, II, III erhalten wir, wenn wir die links stehenden Größen als Operatoren behandeln und ihre wellenmechanischen Mittelwerte im Sinne von Gl. (11) bilden. Wir beweisen, daß sie dem wellenmechanischen Mittel der rechten Seiten gleich sind.

Für die linke Seite von (I) erhalten wir nach (3)

$$\text{(Ia)} \qquad \frac{d}{dt}\,\bar{\mathfrak{p}} = \frac{h}{i}\int (u^* \operatorname{grad} \dot{u} + \dot{u}^* \operatorname{grad} u)\, d\tau;$$

ebenso für die linken Seiten von (II) und (III):

$$\text{(IIa)} \qquad \frac{d}{dt}\,\overline{[\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}]} = \frac{h}{i}\int [\mathfrak{r}, u^* \operatorname{grad} \dot{u} + \dot{u}^* \operatorname{grad} u]\, d\tau,$$

$$\text{(IIIa)} \qquad \frac{d}{dt}\,\overline{(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p})} = \frac{h}{i}\int (\mathfrak{r}, u^* \operatorname{grad} \dot{u} + \dot{u}^* \operatorname{grad} u)\, d\tau.$$

Bei der Ausführung von d/dt war hier offenbar die Zeit-Differentiation nur an den Wellenfunktionen u, u^* vorzunehmen, während der Radiusvektor $\mathfrak{r}$ als Integrationsvariable von t unabhängig ist.

Wir symmetrisieren die Gln. (Ia), (IIa), (IIIa), indem wir je im ersten Integral rechts eine partielle Integration ausführen, unter Fortlassung der verschwindenden Oberflächen-Integrale, nämlich

$$\int u^* \operatorname{grad} \dot{u}\, d\tau = -\int \dot{u} \operatorname{grad} u^*\, d\tau,$$

$$\int [\mathfrak{r}, u^* \operatorname{grad} \dot{u}]\, d\tau = \int [\mathfrak{r}\, u^*, \operatorname{grad} \dot{u}]\, d\tau = -\int [\mathfrak{r}, \dot{u} \operatorname{grad} u^*]\, d\tau,$$

$$\int (\mathfrak{r}, u^* \operatorname{grad} \dot{u})\, d\tau = \int (\mathfrak{r}\, u^*, \operatorname{grad} \dot{u})\, d\tau = -\int (\mathfrak{r}, \dot{u} \operatorname{grad} u^*)\, d\tau - 3\int u^* \dot{u}\, d\tau.$$

Einsetzen in (Ia,) (IIa), (IIIa) ergibt:

$$\text{(Ib)} \qquad \frac{d}{dt}\,\bar{p} = -\frac{h}{i}\int (\dot{u}\,\mathrm{grad}\,u^* - \dot{u}^*\,\mathrm{grad}\,u)\,d\tau,$$

$$\text{(IIb)} \qquad \frac{d}{dt}\,\overline{[\mathfrak{r}\,p]} = -\frac{h}{i}\int [\mathfrak{r},\,\dot{u}\,\mathrm{grad}\,u^* - \dot{u}^*\,\mathrm{grad}\,u]\,d\tau,$$

$$\text{(IIIb)} \qquad \frac{d}{dt}\,\overline{(\mathfrak{r}\,p)} = -\frac{h}{i}\int (\mathfrak{r},\,\dot{u}\,\mathrm{grad}\,u^* - \dot{u}^*\,\mathrm{grad}\,u)\,d\tau - \frac{3h}{i}\int u^*\,\dot{u}\,d\tau.$$

Indem wir $\dot{u}$ und $\dot{u}^*$ aus (6) entnehmen, erhalten wir:

$$\text{(15)} \qquad \dot{u}\,\mathrm{grad}\,u^* - \dot{u}^*\,\mathrm{grad}\,u = -\frac{h}{2im}(\Delta u\,\mathrm{grad}\,u^* + \Delta u^*\,\mathrm{grad}\,u)$$
$$+ \frac{1}{ih}(V u\,\mathrm{grad}\,u^* + V u^*\,\mathrm{grad}\,u).$$

Die zweite Zeile der rechten Seite läßt sich auch schreiben

$$\text{(16)} \qquad \frac{1}{ih}\big(\mathrm{grad}\,(V u^* u) - u^* u\,\mathrm{grad}\,V\big).$$

Sie liefert zu (Ib), (IIb), (IIIb) bzw. die Beiträge

$$\text{(Ic)} \qquad -\int u^* u\,\mathrm{grad}\,V\,d\tau, \qquad \text{(IIc)} \qquad -\int u^* u\,[\mathfrak{r},\,\mathrm{grad}\,V]\,d\tau.$$

$$\text{(IIIc)} \qquad -\int u^* u\,(\mathfrak{r},\,\mathrm{grad}\,V)\,d\tau - 3\int u^* u\,V\,d\tau.$$

Entsprechend behandeln wir das letzte Glied der rechten Seite von (IIIb); indem wir $\dot{u}$ aus (6) einsetzen, erhalten wir dafur

$$\text{(IIIc)}' \qquad -\frac{3h^2}{2m}\int u^*\,\Delta u\,d\tau + 3\int u^* u\,V\,d\tau.$$

Wir haben uns sodann mit dem ersten Gliede von (15) rechts zu befassen. Sein Beitrag zu (Ib), (IIb), (IIIb) ist bzw.

$$\text{(Id)} \qquad -\frac{h^2}{2m}\int (\Delta u\,\mathrm{grad}\,u^* + \Delta u^*\,\mathrm{grad}\,u)\,d\tau,$$

$$\text{(IId)} \qquad -\frac{h^2}{2m}\int [\mathfrak{r},\,\Delta u\,\mathrm{grad}\,u^* + \Delta u^*\,\mathrm{grad}\,u]\,d\tau.$$

$$\text{(IIId)} \qquad -\frac{h^2}{2m}\int (\mathfrak{r},\,\Delta u\,\mathrm{grad}\,u^* + \Delta u^*\,\mathrm{grad}\,u)\,d\tau.$$

Diese Integrale lassen sich am kurzesten und sachgemäßesten durch Einfuhrung eines Tensors berechnen, welcher in Zusatz 11 erklärt wird. Mit Hilfe desselben erhalt man aus den dortigen Gln. (3), (4) und (5)

$$\text{(Id)} = 0, \qquad \text{(IId)} = 0 \qquad \text{(IIId)} = \frac{h^2}{2m}\int u^*\,\Delta u\,d\tau.$$

Als vollständigen Ausdruck der rechten Seiten von (Ib), (IIb), (IIIb) haben wir hiernach:

$$(\mathrm{Ic}) + (\mathrm{Id}) = -\int u^* \operatorname{grad} V u \, d\tau = -\overline{\operatorname{grad} V},$$

$$(\mathrm{IIc}) + (\mathrm{IId}) = -\int u^* [\mathfrak{r} \operatorname{grad} V] u \, d\tau = -\overline{[\mathfrak{r} \operatorname{grad} V]},$$

$$(\mathrm{IIIc}) + (\mathrm{IIIc})' + (\mathrm{IIId}) = -\int u^* (\mathfrak{r} \operatorname{grad} V) u \, d\tau - \frac{2\hbar^2}{2m} \int u^* \Delta u \, d\tau$$

$$= -\overline{(\mathfrak{r} \operatorname{grad} V)} + 2\bar{K}, \qquad \text{vgl. (10).}$$

Dies sind nun aber genau die wellenmechanischen Mittel der rechten Seiten der drei klassischen Gln. (I), (II), (III). Unsere Behauptung ist damit bewiesen: Schwerpunkts-, Flächen- und Virial-Satz behalten ihre Gültigkeit auch in der Wellenmechanik als Aussagen über die gemittelten Zustände.

Der Schwerpunktssatz wurde in etwas speziellerer Form (für eine Dimension) zuerst von Ehrenfest[1]) bewiesen. Er besagt, daß der Schwerpunkt eines beliebigen Wellenpakets sich wie in der klassischen Mechanik, nach Gl. (I), bewegt, sofern man die an jedem Element des Wellenpakets angreifende Kraft $-\operatorname{grad} V$ mit dem Gewichtsfaktor $|u|^2 \, d\tau$ multipliziert und vektoriell in den Schwerpunkt überträgt.

Ist der Zustand im besonderen stationär, also die Zeitabhängigkeit von u und u^* von der Form

$$e^{\mp \frac{i}{\hbar} W t},$$

so kompensieren sich die Zeitfaktoren im Ausdrucke von p und es entstehen die Erhaltungssätze:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{p} = \frac{\partial}{\partial t} \overline{[\mathfrak{r} p]} = \frac{\partial}{\partial t} \overline{(\mathfrak{r} p)} = 0. \tag{17}$$

(Erhaltung der Schwerpunkts-Geschwindigkeit usw.) Sie sind nach dem Vorhergehenden gleichbedeutend mit den Gln.:

(17a) $\overline{\operatorname{grad} V} = 0$, (17b) $\overline{[\mathfrak{r} \operatorname{grad} V]} = 0$, (17c) $\overline{(\mathfrak{r} \operatorname{grad} V)} = 2\bar{K}$.

Der Sinn der beiden ersten Bedingungen ist aus der klassischen Mechanik wohlbekannt (Resultierende der Kräfte bzw. der Kraftmomente gleich Null): wir interessieren uns hier besonders für Gleichung (17c), nachdem wir die vorstehende Betrachtung von dem Ein- auf das Mehrkörper-Problem übertragen haben. Diese Übertragung ist Wort für Wort möglich, wenn wir bei n Teilchen (teils Elektronen, teils Kernen) von den dreidimensionalen Vektoren $\mathfrak{r}$, $\vec{p}$, grad V, ... zu den $3n$-dimensionalen Vektoren des Konfigurationsraumes übergehen und unter u, u^* Lösungen

---

[1]) P. **Ehrenfest**, Zeitschr. f. Phys. **45**, 455 (1927).

der Wellengleichung in diesem Raume verstehen. Nehmen wir uberdies an, daß die in V zusammengefaßten Kräfte rein elektrischer Natur sind und lediglich zwischen den Teilchen unseres Systems wirken, daß wir es also mit einem abgeschlossenen elektrischen System zu tun haben, so wird V eine homogene Funktion -1ten Grades der Koordinaten des Konfigurationsraumes und es gilt der Eulersche Satz

$$(\mathfrak{r} \operatorname{grad} V) = -V.$$

Unsere auch jetzt gultige Gleichung (17c), in der aber die Überstreichung nun die Mittelung über den Konfigurationsraum bedeutet, geht dann uber in

$$2\overline{K} = -\overline{V}. \tag{18}$$

Diese Gleichung besagt: „Das wellenmechanische Mittel der kinetischen Energie eines abgeschlossenen elektrischen Systems ist gleich der Halfte des wellenmechanischen Mittels der potentiellen Energie des Systems, mit umgekehrten Vorzeichen genommen." Der Nutzen des entsprechenden Satzes in der älteren Quantentheorie ist wohlbekannt, vgl. Bd. I, Zusatz 3. Wahrend er dort aber nur im Zeitmittel galt, schließt die wellenmechanische Methode diese Mittelung bemerkenswerterweise in sich ein.

Schließlich laßt sich alles Vorhergehende in charakteristischer Weise verallgemeinern. Statt mit einem Zustande u, u^* zu rechnen, kann man zwei beliebige Losungen u, v der beiden Gln. (6) verwenden. Man hat dann nur in allen vorhergehenden Formeln u^* durch v zu ersetzen, ohne sonst etwas zu ändern. Das wellenmechanische Mittel von Impuls und Energie wird bei dieser Verallgemeinerung statt durch (8) und (10) offenbar gegeben durch

$$\overline{p} = \int v \operatorname{grad} u \, d\tau, \qquad \overline{K} = -\frac{h^2}{2m} \int v \Delta u \, d\tau.$$

Gehen wir insbesondere von zwei Eigenfunktionen u_n, u_m eines wellenmechanischen Eigenwert-Problemes aus, setzen also etwa $u = u_n$, $v = u_m^*$, so lassen sich unsere Sätze (I), (II), (III) in den allgemeinen Matrixelementen p_{nm}, $(\operatorname{grad} V)_{nm}$, K_{nm} usw. schreiben. Wir kommen hierauf in § 4 zuruck.

§ 3

Operatoren-Rechnung. Die Operatoren des Impulses und Drehimpulses

Während wir uns im vorigen Paragraphen nur mit den Mittelwerten von Operatoren beschäftigt haben, handeln wir jetzt von den Operatoren selbst. Wir setzen sie wie dort in der besonderen Form

$$L = L(q, p) = L\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right) \tag{1}$$

voraus, nehmen also an, daß sie die Zeit nicht explizite enthalten:

$$\frac{\partial L}{\partial t} = 0. \tag{1a}$$

Unsere jetzige Behandlung geht tiefer als die frühere, wie man aus der folgenden Gegenüberstellung erkennt: Bisher berechneten wir

$$\int u^* L u \, d\tau = \overline{L},$$

wofür wir auch, unter Hinzufügung des Normierungs-Integrals, schreiben können:

$$(2) \qquad \int u^* L u \, d\tau = \overline{L} \int u^* u \, d\tau.$$

Wir versuchen jetzt, diese eine Gleichung aufzuspalten in unendlich viele Gleichungen, indem wir (2) ersetzen durch die an jedem Ort gültige Gleichung

$$(3) \qquad L u = \Lambda u;$$

(wir haben dabei Λ statt $\overline{L}$ geschrieben, weil der Hinweis auf die frühere Mittelwertsbildung jetzt überflüssig ist). Wir werden sehen, daß wir solcherweise unsere früheren „integralen" Schwerpunkts- und Flächensätze überführen können in „differentielle" Sätze von größerer physikalischer Tragweite.

In Worten heißt Gl. (3): Die Messung von L, im Zustande u vorgenommen, liefert mit Sicherheit den Wert Λ. In diesem Falle ist also die Einzelmessung, nicht nur der Mittelwert über viele Messungen bestimmt.

Zunächst einige allgemeine Definitionen und Sätze:

Zwei Operatoren L und M heißen **vertauschbar**, wenn bei der Anwendung auf eine beliebige Funktion $v = v(q, t)$ gilt

$$(4) \qquad (LM - ML)\, v = 0,$$

was wir auch symbolisch abkürzen zu

$$(4a) \qquad LM - ML = 0 \quad \text{oder} \quad LM = ML.$$

Wenn ein Operator L mit dem **Hamilton-Operator** H **vertauschbar** ist, dann sagen wir „L **ist bei der Bewegung konstant**". (Statt dessen benutzt man auch häufig den Ausdruck: „L ist ein Integral der Bewegungsgleichung".) Der Grund für diese Redeweise liegt in der folgenden Tatsache: Die Wahrscheinlichkeit, daß die Messung der Größe L einen vorgeschriebenen Wert Λ liefert, ist zeitlich konstant. Das der Messung unterworfene System ist dabei durch die „Bewegungsgleichung" (I. 6. 9) definiert gedacht:

$$(5) \qquad H u = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial u}{\partial t}, \qquad H = \frac{p^2}{2m} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V.$$

Wir werden den vollen Beweis für diese Behauptung nicht erbringen, sondern nur den speziellen Fall betrachten, in dem Gl. (3) gilt.

Die obige Behauptung sagt dann aus, daß $\frac{d\Lambda}{dt} = 0$ sein muß. Zum Beweis differenzieren wir Gl. (3) nach der Zeit:

$$L \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{d\Lambda}{dt} \cdot u + \Lambda \cdot \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Bei Berechnung der linken Seite ist (1a) benutzt. Mit Rücksicht auf (5) folgt hieraus:

$$\frac{d\Lambda}{dt}\cdot u = (L-\Lambda)\left(-\frac{i}{\hbar}\right)Hu. \tag{5a}$$

Nach Voraussetzung ist aber H mit L, also auch mit $L-\Lambda$ vertauschbar. Man kann daher die rechte Seite der letzten Gleichung auch schreiben

$$-\frac{i}{\hbar}H(L-\Lambda)u,$$

und dies verschwindet wegen (3). Gl. (5a) bedeutet daher in der Tat

$$\frac{d\Lambda}{dt} = 0. \tag{5b}$$

Unter derselben Voraussetzung, nämlich L mit H vertauschbar, existieren, wie wir hier ohne Beweis mitteilen, Wellenfunktionen u_n, d. h. Lösungen von (5), welche auch Eigenlösungen von L sind. Es gilt also gleichzeitig

$$\begin{cases} H u_n = W_n u_n, \\ L u_n = \Lambda_n u_n. \end{cases} \tag{6}$$

Diese u_n bilden ein vollständiges System von Wellenfunktionen.

Als erstes, reichlich triviales Beispiel betrachten wir den Impuls des kräftefreien Teilchens. Hier ist (wegen $V=0$):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta. \tag{7}$$

Machen wir

$$L = p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},$$

so sind offenbar H und p_x vertauschbar:

$$p_x H = H p_x.$$

Somit gibt es nach (6) Lösungen, für welche (wir schreiben π_x statt Λ):

$$p_x u = \pi_x u, \quad \text{allgemein} \quad \vec{p}\, u = \vec{\pi}\, u. \tag{8}$$

Für diese (stationären) Lösungen ist der Impuls des freien Teilchens vektoriell konstant:

$$\vec{p} = \vec{\pi}. \tag{8a}$$

Wir können auch umgekehrt sagen: Wenn der Impuls vektoriell konstant sein soll, muß das Teilchen kräftefrei sein, denn wenn in (7) rechter Hand eine Funktion der Koordinaten $V(x\,y\,z)$ hinzuträte, wären H und p nicht

mehr im Sinne der Gl. (4) vertauschbar. Oder etwas spezieller: Wenn p z. B. für die x-Richtung konstant sein soll, muß das Teilchen in dieser Richtung kraftefrei, d. h. V von x unabhängig sein.

Wir haben in (8a) ein Analogon zum Trägheitsgesetz der klassischen Mechanik gefunden, aber nur ein symbolisches Analogon: Der Operator p ist konstant; für das Wellenbild u bedeutet dies natürlich nicht irgendeine Art Erhaltung, sondern nur, vgl. (8), die Proportionalität von grad u mit u. Darin unterscheidet sich die jetzige „differentielle" Impuls-Erhaltung grundsätzlich von der „integralen" im vorigen Paragraphen, Gl. (17), welche ja eine bestimmte Aussage über das Verhalten des Wellenbildes im ganzen enthält.

Zunächst eine methodische Einschaltung: Wir können bei der Integration statt mit der ersten auch mit der zweiten Gl. (6) beginnen. Sie lautet bei der Wahl $L = \vec{p}$, $\Lambda = \vec{\pi}$

$$\frac{\hbar}{i} \operatorname{grad} u = \vec{\pi}\, u \tag{9}$$

und wird integriert durch

$$u = A\,(\pi_x, \pi_y, \pi_z, t)\, e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{\pi}\,\mathfrak{r})}. \tag{9a}$$

Wir gewinnen auf diese Weise aus der Differentialgleichung erster Ordnung (9) die räumliche Abhängigkeit der ebenen Welle. Durch Einsetzen von (9a) in die Wellengleichung (4), in der für das freie Teilchen H aus (7) zu entnehmen ist, entsteht eine Differentialgleichung erster Ordnung in t für die Funktion A; durch Integration derselben erhält man die zeitliche Abhängigkeit der ebenen Welle:

$$A = a\, e^{-i\omega t}, \quad \omega = \frac{\pi^2}{2\, m\, \hbar}. \tag{10}$$

Wir sehen an diesem Beispiel, daß die Kenntnis eines mit H vertauschbaren Operators L zur Vereinfachung und schrittweisen Integration der Wellengleichung verwertet werden kann. Dies ist analog zu den sogenannten „ersten Integralen" bei den Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik.

Indem wir zum Impulssatz für mehrere Teilchen übergehen, definieren wir, wie in der klassischen Mechanik:

$$\text{Gesamtimpuls } \mathfrak{P} = \text{Summe der Einzelimpulse} = \sum_{k=1}^{N} \mathfrak{p}_k.$$

Das ist, in Operatoren geschrieben

$$\mathfrak{P}_x = \frac{\hbar}{i} \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_k}, \text{ usw.} \tag{11}$$

Von äußeren Kräften sehen wir ab: zwischen den Teilchen sollen Zentralkräfte wirken, die sich durch ein Potential beschreiben lassen:

$$V = \tfrac{1}{2} \sum_{n,l} V(r_{nl}) \quad \text{mit} \quad n \neq l \quad \text{und} \quad 1 \leqq n \leqq N,\ 1 \leqq l \leqq N$$

(der Faktor $^1/_2$ rührt daher, daß jedes Teilchenpaar nur einmal in Rechnung zu setzen ist). Dann ist der Hamilton-Operator

$$H = -h^2 \sum_k \frac{\Delta_k}{2\, m_k} + \tfrac{1}{2} \sum_{nl} V(r_{nl}). \tag{12}$$

Mit dem ersten Gliede ist $\mathfrak{P}_x$ ohne weiteres vertauschbar, mit dem zweiten zunächst scheinbar nicht; wir haben nämlich, wenn wir die in (3) eingeführte Funktion v, auf welche die Operatoren $\mathfrak{P}H$ und $H\mathfrak{P}$ anzuwenden sind, sogleich unterdrücken:

$$\mathfrak{P}_x H = H\, \mathfrak{P}_x + \frac{h}{2i} \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \sum_{n,l} V(r_{nl}). \tag{13}$$

Der hier hinzugetretene letzte Term ist aber Null, wie wir jetzt beweisen wollen. Zunächst: Die in diesem Term auftretende dreifache Summe nach k, n, l reduziert sich auf zwei zweifache Summen, da nur solche r_{nl} bei der Differentiation nach x_k einen Beitrag liefern, für die entweder $k = n$ oder $k = l$ ist. Daher

$$\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \sum_{nl} V(r_{nl}) = \sum_n \frac{\partial}{\partial x_n} \sum_l V(r_{nl}) + \sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} \sum_n V(r_{nl}). \tag{14}$$

Wir fassen die Glieder mit dem gleichen Faktor $\partial V(r_{nl})/\partial r_{nl}$ zusammen; ihr Beitrag zu (14) ist

$$\frac{\partial V(r_{nl})}{\partial r_{nl}} \left(\frac{\partial r_{nl}}{\partial x_n} + \frac{\partial r_{nl}}{\partial x_l} \right). \tag{15}$$

Hier verschwindet die Klammer wegen der Bedeutung von r_{nl}. Also verschwindet auch die Summe (14) und man erhält aus (13) in der Tat

$$\mathfrak{P}_x H = H\, \mathfrak{P}_x. \tag{16}$$

Hieraus folgt nach (5b): Bei einem System von N Massenpunkten, die keiner äußeren Kraft unterworfen sind, bleibt der Gesamtimpuls konstant, wie in der klassischen Mechanik.

Wir gehen zum Satz von der Erhaltung des Drehimpulses über („differentieller Flächensatz" im Gegensatz zum „integralen" im vorigen Paragraphen).

Wir definieren:

$$\text{Gesamtdrehimpuls } \mathfrak{M} = \sum_{k=1}^{N} \mathfrak{M}_k = \sum_k [\vec{r}_k \vec{p}_k],$$

oder als Operator geschrieben und für die z-Komponente spezialisiert:

$$\mathfrak{M}_z = \frac{\hbar}{i}\sum_k\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right). \tag{18}$$

Wir behaupten, daß die Operatoren $\mathfrak{M}_z$ und H vertauschbar sind. Dabei nehmen wir wieder Zentralkräfte zwischen den Teilchen an, aber keine äußeren Kräfte. Dann gilt die Hamilton-Funktion (12).

Wir beweisen zunächst, daß

$$\mathfrak{M}_{zl}\,\Delta_k = \Delta_k\cdot\mathfrak{M}_{zl}. \tag{19}$$

Für $l \neq k$ ist dies trivial, für $l = k$ berechnen wir, unter Hinzufügung einer beliebigen Funktion v:

$$\begin{aligned}\Delta_k\,\mathfrak{M}_{zk}\,v &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right)\frac{\hbar}{i}\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)v \\ &= \frac{\hbar}{i}\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\cdot\Delta_k v + 2\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k\,\partial y_k} - \frac{\partial^2}{\partial y_k\,\partial x_k}\right)v.\end{aligned} \tag{20}$$

Da das letzte Glied verschwindet, ist dies in der Tat gleich der linken Seite von (19) für $l = k$, nämlich gleich

$$\mathfrak{M}_{zk}\cdot\Delta_k v.$$

Aus (19) folgt nun durch Summation über l, daß auch der Gesamt-Drehimpuls $\mathfrak{M}_z = \sum_l \mathfrak{M}_{zl}$ mit Δ_k, und durch nachfolgende Summation über k, daß er mit $\Delta = \sum \Delta_k$ vertauschbar ist. Da ferner der Operator Δ mit dem Operator K der kinetischen Energie proportional ist, gilt auch die Gleichung

$$\mathfrak{M}_z K = K\,\mathfrak{M}_z. \tag{21}$$

Das Entsprechende ist für die potentielle Energie zu beweisen:

$$\mathfrak{M}_z V = V\,\mathfrak{M}_z, \quad V = \tfrac{1}{2}\sum_{nl} V(r_{nl}), \quad n \neq l. \tag{22}$$

Wir gehen aus von der dreifachen Summe

$$2\,\mathfrak{M}_z V v = \sum_k \mathfrak{M}_{zk}\sum_{n,l} V(r_{nl})\,v,$$

unter v eine beliebige Funktion verstanden, und bemerken, daß für alle Glieder mit $k \neq (n, l)$ die Vertauschbarkeit von $\mathfrak{M}_{zk}$ mit $V(r_{nl})$ wieder trivial ist. Wir haben also nur die beiden zweifachen Summen mit $k = n$ und $k = l$ zu betrachten, nämlich

$$\begin{aligned}&\sum_{nl}\mathfrak{M}_{zn} V(r_{nl})\,v + \sum_{nl}\mathfrak{M}_{zl} V(r_{nl})\,v \\ &= \frac{\hbar}{i}\left(x_n\frac{\partial}{\partial y_n} - y_n\frac{\partial}{\partial x_n}\right)V(r_{nl})\,v + \sum\frac{\hbar}{i}\left(x_l\frac{\partial}{\partial y_l} - y_l\frac{\partial}{\partial x_l}\right)V(r_{nl})\,v.\end{aligned} \tag{23}$$

Die Zusammenfassung der Glieder mit $\partial V(r_{nl})/\partial r_{nl}$ gibt als Beitrag zu (23)

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V(r_{nl})}{\partial r_{nl}}\left(x_n\frac{\partial r_{nl}}{\partial y_n}-y_n\frac{\partial r_{nl}}{\partial x_n}+x_l\frac{\partial r_{nl}}{\partial y_l}-y_l\frac{\partial r_{nl}}{\partial x_l}\right)v$$

$$=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V(r_{nl})}{\partial r_{nl}}\frac{1}{r_{nl}}\{x_n(y_n-y_l)-y_n(x_n-x_l)-x_l(y_n-y_l)$$
$$+y_l(x_n-x_l)\}\,v=0.$$

Es bleiben also von den beiden Summen (23) nur solche Glieder übrig, in denen nicht V, sondern v differentiiert wird. Diese haben die Form

$$V(r_{nl})\,\mathfrak{M}_z v$$

und liefern zusammen mit den Gliedern, in denen $k \neq (l, n)$ war, die in den Operatoren vertauschte Summe $2\,V\mathfrak{M}_z v$. Gl. (22) ist also bewiesen. Aus (21) und (22) folgt nun unmittelbar

$$\mathfrak{M}_z H = H\mathfrak{M}_z. \tag{24}$$

Analoge Gleichungen gelten für $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y$. Durch wiederholte Anwendung von (24) und der analogen Gleichungen schließt man weiter, daß auch

$$\mathfrak{M}^2 = \mathfrak{M}_x^2 + \mathfrak{M}_y^2 + \mathfrak{M}_z^2 \tag{25}$$

mit H vertauschbar ist:

$$\mathfrak{M}^2 H = H\mathfrak{M}^2. \tag{26}$$

D. h. in einem freien System, das aus N Teilchen besteht, die Zentralkräfte aufeinander ausüben, bleiben die Komponenten $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ und der Betrag $\mathfrak{M}^2$ des Gesamtdrehimpulses im Laufe der Bewegung konstant. Dieser Operatorsatz entspricht genau dem Satz der klassischen Mechanik von der Erhaltung der Größe des Drehimpulses.

Es seien jetzt zwei beliebige miteinander vertauschbare Operatoren L und M gegeben

$$ML = LM \tag{27}$$

und es seien die Eigenfunktionen u_n und Eigenwerte Λ_n von L bekannt:

$$Lu_n = \Lambda_n u_n. \tag{28}$$

Aus (28) folgt dann

$$MLu_n = M\Lambda_n u_n = \Lambda_n M u_n$$

und damit aus (27)

$$LMu_n = \Lambda_n M u_n. \tag{29}$$

Das bedeutet aber nach (28), daß Mu_n eine Eigenfunktion von L zum Eigenwert Λ_n ist.

Wenn jetzt zu dem Eigenwert A_n nur eine Eigenfunktion u_n gehört („der Eigenwert A_n ist nicht entartet"), dann muß Mu_n mit u_n bis auf eine multiplikative Konstante übereinstimmen. Es muß also sein:

$$Mu_n = \text{const} \cdot u_n = \mathsf{M}_n u_n, \tag{30}$$

d. h. der Operator M ist gleichzeitig mit L scharf meßbar, sein Meßwert im Zustand u_n ist M_n. Man drückt das häufig auch so aus: Die Operatoren L und M können gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden. Den Grund dieser Redeweise können wir erst in § 4 angeben.

Wenn dagegen zu A_n mehrere Eigenfunktionen u_{nm} $(m = 1, 2, \ldots, \alpha)$ gehören („der Eigenwert ist entartet"), so schreiben wir statt (28)

$$L u_{nm} = A_n u_{nm} \tag{31}$$

und können immer noch schließen, daß $M u_{nm}$ eine Eigenfunktion von L zum Eigenwert A_n sein muß. Aber wir werden im allgemeinen für $M u_{nm}$ eine Linearkombination der u_{nm} bekommen:

$$M u_{nm} = \sum_{\mu=1}^{\alpha} c_{n\mu}^{(m)} u_{n\mu}. \tag{32}$$

Es läßt sich aber zeigen (wir unterdrücken den Beweis), daß man durch Einführung geeigneter neuer Eigenfunktionen v_{nm}, die linear aus den u_{nm} gebildet sind, die Gln. (31) und (32) auf die einfache Form

$$L v_{nm} = A_n v_{nm}, \tag{31a}$$

$$M v_{nm} = \mathsf{M}_{nm} v_{nm} \tag{32a}$$

bringen kann: auch im Falle der Entartung können L und M gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden.

Es gilt auch der umgekehrte Satz: Wenn L und M nicht vertauschbar sind, so kann man nicht beide gleichzeitig auf Diagonalform bringen.

Mit Hilfe dieser Sätze können wir unsere Aussagen (24) und (26) über den Drehimpuls $\mathfrak{M}$ vervollständigen. Zunächst bemerken wir, daß die Komponenten von $\mathfrak{M}$ nicht miteinander vertauschbar sind. Vielmehr rechnet man leicht nach:

$$\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_y - \mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_x = -\frac{h}{i} \mathfrak{M}_z \tag{33}$$

und zyklisch vertauschte Gleichungen.

Schreibt man nämlich die linke Seite von (33) ausführlich an, unter Weglassung des Faktors $(h/i)^2$ und unter Hinzufügung einer beliebigen Funktion v:

$$\sum_k \left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right) \sum_l \left(z_l \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial z_l}\right) v$$

$$- \sum_k \left(z_k \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial z_k}\right) \sum_l \left(y_l \frac{\partial}{\partial z_l} - z_l \frac{\partial}{\partial y_l}\right) v,$$

so bleibt in der Differenz der ersten und zweiten Zeile nur je das Glied übrig, welches aus der Anwendung von $\partial/\partial z$ auf z entsteht, und zwar nur für $k = l$, nämlich im Ganzen

$$\sum_k \left(y_k \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right) = -\frac{i}{h} \mathfrak{M}_z.$$

Dies ergibt, beiderseits mit $(h/i)^2$ multipliziert, in der Tat Gl. (33). Daraus folgt, daß man immer nur eine Komponente des Drehimpulses diagonal machen, also genau messen kann, nicht auch zugleich die andern.

Dagegen kann man aus (33) schließen, daß

(34) $$\mathfrak{M}_{x,y,z} \mathfrak{M}^2 = \mathfrak{M}^2 \mathfrak{M}_{x,y,z},$$

wo $\mathfrak{M}^2$ wie in (25) definiert ist. Um z. B. $\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}^2 = \mathfrak{M}^2 \mathfrak{M}_x$ zu beweisen, betrachte man

$$\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_y^2 \quad \text{und} \quad \mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_z^2.$$

Ersteres forme man durch zweimalige Anwendung von (33) um in

$$\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_y^2 = -\frac{h}{i} \mathfrak{M}_z \mathfrak{M}_y + \mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_y$$

$$= -\frac{h}{i} (\mathfrak{M}_z \mathfrak{M}_y + \mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_z) + \mathfrak{M}_y^2 \mathfrak{M}_x,$$

also

(34a) $$\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_y^2 - \mathfrak{M}_y^2 \mathfrak{M}_x = -\frac{h}{i} (\mathfrak{M}_z \mathfrak{M}_y + \mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_z).$$

Ebenso erhält man durch zweimalige Anwendung einer mit (33) zyklischen Gleichung

$$\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_z^2 = +\frac{h}{i} \mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_z + \mathfrak{M}_z \mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_z$$

$$= +\frac{h}{i} (\mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_z + \mathfrak{M}_z \mathfrak{M}_y) + \mathfrak{M}_z^2 \mathfrak{M}_x,$$

also gilt auch

(34b) $$\mathfrak{M}_x \mathfrak{M}_z^2 - \mathfrak{M}_z^2 \mathfrak{M}_x = +\frac{h}{i} (\mathfrak{M}_z \mathfrak{M}_y + \mathfrak{M}_y \mathfrak{M}_z)$$

und in der Summe von (34a, b)

$$\mathfrak{M}_x(\mathfrak{M}_y^2 + \mathfrak{M}_z^2) - (\mathfrak{M}_y^2 + \mathfrak{M}_z^2)\mathfrak{M}_x = 0$$

und daher auch, wie behauptet:

$$\mathfrak{M}_x\mathfrak{M}^2 - \mathfrak{M}^2\mathfrak{M}_x = 0.$$

Wegen der Vertauschbarkeiten (24), (26) und (34) können wir nun z.B. die Größen $\mathfrak{M}_z$, $\mathfrak{M}^2$ und H gleichzeitig diagonal machen. D.h. wir können gleichzeitig setzen:

$$\mathfrak{M}_z = \mathsf{M}, \quad \mathfrak{M}^2 = \Lambda, \quad H = W_n. \tag{35}$$

Darauf beruht die spektroskopische Tatsache, daß man einen bestimmten stationären Zustand eines atomaren Systems durch magnetische und azimutale Quantenzahl charakterisieren kann.

Wie in Zusatz 12 näher ausgeführt wird, bedeutet $\frac{i}{h}\mathfrak{M}_z$ nichts anderes als den Operator der gemeinsamen Drehung des Elektronensystems um die z-Achse:

$$\mathfrak{M}_z = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{36}$$

Indem wir also $\mathfrak{M}_z$ diagonal machen, fordern wir [vgl. (30)]

$$\mathfrak{M}_z\psi = \frac{h}{i}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = \mathsf{M}\cdot\psi. \tag{36a}$$

Das gibt integriert [ähnlich wie in Gl. (9) und (9a)]:

$$\psi = e^{\frac{i}{h}\mathsf{M}\varphi}\ldots, \tag{36b}$$

wo wir durch die Punkte die Abhängigkeit von den übrigen Variabeln angedeutet haben. Die Forderung der Eindeutigkeit von ψ in φ liefert die Quantenbedingung

(37) $\mathsf{M} = Mh$, M eine ganze Zahl (magnetische Quantenzahl).

Das gilt auch dann, wenn ein äußeres Magnetfeld parallel zur z-Richtung auf das Atom wirkt. $\mathfrak{M}_z$ kann auch im Magnetfeld diagonal gemacht werden, der Drehimpuls um die Feldachse ist konstant, die magnetische Quantenzahl M behält ihre Bedeutung auch im Felde bei.

In Zusatz 12 wird bewiesen, daß die Eigenwerte Λ von $\mathfrak{M}^2$ gegeben sind durch

(38) $\Lambda = h^2L(L+1)$, L eine ganze Zahl;

L ist die Quantenzahl des gesamten Bahn-Drehimpulses, die azimutale Quantenzahl in unserer früheren Bezeichnung.

Damit ist der versprochene Beweis geliefert: Wir können die Atomzustände (H ist diagonal!) numerieren durch die Quantenzahlen M, L. Zugleich ist die Behauptung des Vektormodells gerechtfertigt (Bd. I, S. 359); M ist (bei Vernachlässigung des Spins!) die ganzzahlige „Projektion“ von L auf die Feldrichtung, mit der wellenmechanischen Korrektur, daß L^2 durch $L(L+1)$ zu ersetzen ist.

Wir betonen den Fortschritt gegenüber den Gln. (2) und (3) aus Kap. II, § 10. Dort beschränkten wir uns auf das Ein-Elektronen-System, ersetzten V durch ein gemitteltes $V(r)$ und integrierten in den Winkelkoordinaten wie beim Wasserstoff-Problem. Dadurch kamen wir zu den Quantenzahlen m, l und ihren Auswahlregeln. Demgegenüber behalten wir jetzt die vollständige Wechselwirkung $V(r_{ik})$ zwischen den Elektronen bei. Die Quantenzahlen, jetzt M und L genannt, erscheinen nunmehr als Charakteristika nicht des einzelnen Elektrons, sondern des ganzen Elektronen-Systems. Die Operatoren-Rechnung hat uns bei dieser verallgemeinerten Betrachtung gute Dienste geleistet.

§ 4
Adjungierte und konjugierte Operatoren. Allgemeine Einführung der Matrixelemente

In Kap. I, § 7, haben wir zu der Wellengleichung die adjungierte definiert durch die „Integrabilitäts-Forderung“ (I. 7. 1):

$$v\,L(u) - u\,M(v) = \operatorname{Div} S. \tag{1}$$

Hier war L der „Wellen-Operator“, d. h. die linke Seite der allgemeinen Schrödinger-Gleichung, M der adjungierte Operator. Wir zeigten dort (auch bei zeitabhängiger oder mit Vektor-Potential versehener Schrödinger-Gleichung):

$$M = L^*, \tag{2}$$

d. h. der adjungierte Wellen-Operator der Schrödinger-Gleichung ist gleich dem konjugierten. Wir fragen jetzt allgemein nach dem Adjungierten zu einem beliebigen Operator von der in (3. 1) und (3. 1 a) angegebenen Form

$$L\left(q, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right). \tag{3}$$

Zunächst betrachten wir als einfachste Beispiele den Impuls- und Momenten-Operator

$$L = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \quad \text{bzw.} \quad L = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{3a}$$

Offenbar gilt im ersten Falle für zwei beliebige Funktionen u und v

$$v\frac{h}{i}\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{h}{i}\,v\,u\right) - u\,\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{h}{i}\,v; \tag{4}$$

daraus folgt nach dem Schema (1)

$$M(v) = -\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{h}{i}\,v = \frac{h}{(-i)}\,\frac{\partial v}{\partial x}, \quad \text{also} \quad M = L^*. \tag{5}$$

Im zweiten Falle gehen wir statt von (4) aus von

$$v\,\frac{h}{i}\left(x\,\frac{\partial u}{\partial y} - y\,\frac{\partial u}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{h}{i}\,v\,x\,u\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{h}{i}\,v\,y\,u\right)$$
$$- u\left(\frac{\partial}{\partial y}\,v\,\frac{h}{i}\,x - \frac{\partial}{\partial x}\,v\,\frac{h}{i}\,y\right),$$

also wird nach (1)

$$M(v) = \frac{h}{(-i)}\left(\frac{\partial}{\partial y}\,x - \frac{\partial}{\partial x}\,y\right)v, \tag{6}$$

wofür wir auch schreiben können

$$M = \frac{h}{(-i)}\left(x\,\frac{\partial}{\partial y} - y\,\frac{\partial}{\partial x}\right) = L^*. \tag{7}$$

Die in (7) vorgenommene Umstellung ist aber im allgemeinen nicht zulässig. Vielmehr ist im allgemeinen die Reihenfolge der Faktoren bzw. der Teil-Operatoren wesentlich. Diese Reihenfolge ist beim adjungierten Operator genau die umgekehrte wie bei dem ursprünglichen.

Man erkennt dies, wenn man den Operator L in eine Summe von Termen der Gestalt

$$f(q)\left(\frac{h}{i}\,\frac{\partial}{\partial q_1}\right)^{\nu} f_1(q)\left(\frac{h}{i}\,\frac{\partial}{\partial q_2}\right)^{\lambda} f_2(q)\left(\frac{h}{i}\,\frac{\partial}{\partial q_3}\right)^{\mu} f_3(q) \tag{8}$$

zerlegt und jeden Term nach dem Schema (1) in den entsprechenden adjungierten Term überführt: die $f(q)$, $f_1(q)\ldots$ sind dabei reine Funktionen der Koordinaten q_1, q_2, q_3. Man erhält so aus (8) durch sukzessives „Herüberwälzen" der Differentiationen

$$f_3(q)\left(\frac{h}{i}\,\frac{\partial}{\partial q_3}\right)^{\mu} f_2(q)\left(\frac{h}{i}\,\frac{\partial}{\partial q_2}\right)^{\lambda} f_1(q)\left(\frac{h}{i}\,\frac{\partial}{\partial q_1}\right)^{\nu} f(q)\,(-1)^{\nu+\lambda+\mu}. \tag{9}$$

Hier rührt der letzte Faktor von der Zahl der herübergewälzten Differentiationen her und kann auf die Nenner i verteilt werden. Aber die Reihenfolge der f und $\partial/\partial q$ in (8) und (9) bleibt dabei verschieden. Es läßt sich also (9) im allgemeinen nicht aus (8) durch Übergang zum Konjugierten ableiten und es gilt also auch nicht $M = L^*$.

Wir wollen aber zeigen, daß gerade der Sonderfall $M = L^*$ aus physikalischen Gründen postuliert werden muß. Indem wir $v = u^*$ und $M = L^*$ setzen, schreiben wir statt (1), unter Fortlassung des dortigen Divergenzgliedes, welches bei dem folgenden Schritt ohnehin fortfallen würde:

$$u^* L(u) = u M(u^*) = u L^*(u^*). \tag{10}$$

Hieraus entsteht durch Integration über den Konfigurations-Raum

$$\overline{L} = \int u^* L(u)\, d\tau = \int u L^*(u)\, d\tau = \overline{L^*}. \tag{11}$$

Der wellenmechanische Mittelwert unseres Operators L ist also seinem Konjugierten gleich, d. h. reell. Dasselbe gilt von dem Eigenwert eines solchen Operators. Ist nämlich $L(u) = \Lambda u$, so folgt aus (11) mit Rücksicht auf die Normierungs-Bedingung unmittelbar

$$\Lambda = \Lambda^* = \text{reell}. \tag{12}$$

Obwohl wir nun mathematisch und im allgemeinen das Bestehen der Gl. (2) in Abrede stellen mußten, können wir jetzt umgekehrt schließen: Wenn der wellenmechanische Mittelwert eines Operators physikalisch sinnvoll sein soll, muß er reell sein; es werden also nur solche Operatoren L in der Wellenmechanik auftreten können, die konjugiert sind zu ihrem adjungierten. Die Operatoren des Impulses des Momentes sowie des Wellenoperators, sind Beispiele dafür.

Am Ende von § 2 haben wir außer dem wellenmechanischen Mittelwert für einen Zustand u auch die wellenmechanischen Mittelwerte betrachtet, die zum Übergange zwischen zwei verschiedenen Zuständen u, v gehören. Dementsprechend werden wir jetzt bei einem beliebigen Operator L außer von dem bisher betrachteten Mittelwerte

$$\overline{L} = \int u^* L(u)\, d\tau, \tag{13}$$

auch von den Mittelwerten handeln:

$$\overline{L} = \int v\, L(u)\, d\tau. \tag{14}$$

Wir können letztere „Übergangselemente" nennen, um sie von den „Zustandselementen" (13) zu unterscheiden. Beide sind im allgemeinen zeitabhängig.

Sind aber im besonderen die Zustände u und v stationär

$$u = u_n = \psi_n e^{-i\omega_n t}, \qquad v = u_m^* = \psi_m^* e^{+i\omega_m t},$$

so wird (13) zeitunabhängig und (14) zeigt die exponentielle Zeitabhängigkeit

$$e^{-i(\omega_n - \omega_m)t}. \tag{15}$$

In diesem Falle können wir die Zeitabhängigkeit bequemerweise von Anfang an fortlassen. Wir schreiben dann (ohne Überstreichung)

$$L_{mn} = \int \psi_m^* L(\psi_n)\, d\tau \tag{16}$$

$$L_{nn} = \int \psi_n^* L(\psi_n)\, d\tau, \tag{16a}$$

und sprechen wie in § 2 von Matrix-Elementen. Wir denken uns diese Größen in ein unendliches zweidimensionales Schema, eben eine Matrix, geordnet, indem wir etwa in der horizontalen Richtung den Index n, in der vertikalen den Index m variieren lassen. In diesem Schema stehen die Größen (16a) in der Diagonalen („Diagonal-Elemente"), die Größen (16) oberhalb oder unterhalb der Diagonalen.

Hier ist eine Bemerkung am Platz, die sich auf den Fall der Entartung bezieht, also auf das häufige Vorkommnis, daß es zu einem Eigenwert W_m bzw. W_n mehrere Eigenfunktionen gibt. Wir unterscheiden sie als

$$\psi_{m1}, \ldots, \psi_{m\alpha}, \ldots \quad \text{bzw.} \quad \psi_{n1}, \ldots \psi_{n\beta}, \ldots$$

Wir haben dann statt (16) und (16a) zu schreiben

$$L_{m\alpha, n\beta} = \int \psi_{m\alpha}^* L(\psi_{n\beta})\, d\tau, \tag{17}$$

$$L_{n\alpha, n\beta} = \int \psi_{n\alpha}^* L(\psi_{n\beta})\, d\tau, \tag{17a}$$

insbesondere, für $\alpha = \beta$:

$$L_{n\alpha, n\alpha} = \int \psi_{n\alpha}^* L(\psi_{n\alpha})\, d\tau. \tag{17b}$$

Diese Matrixelemente sind jetzt in ein nach den $m\alpha$, $n\beta$ erweitertes zweidimensionales Schema zu ordnen. Dabei kommen die Elemente (17b) natürlich in die Diagonale zu stehen. Wir wollen zeigen, daß die nichtdiagonalen Matrixelemente (17) verschwinden, sofern L mit H vertauschbar ist. Wir setzen also voraus:

(18a) $LH = HL$, (18b) $H\psi_{n\beta} = W_n \psi_{n\beta}$, (18c) $H\psi_{m\alpha} = W_m \psi_{m\alpha}$

und schließen aus (17), indem wir (18a), (18b) benutzen:

$$\begin{aligned} W_n L_{m\alpha, n\beta} &= \int \psi_{m\alpha}^* L W_n \psi_{n\beta}\, d\tau = \int \psi_{m\alpha}^* L H \psi_{n\beta}\, d\tau \\ &= \int \psi_{m\alpha}^* H L \psi_{n\beta}\, d\tau = \int (H\psi_{m\alpha}^*) L \psi_{n\beta}\, d\tau, \end{aligned}$$

letzteres unter Anwendung von partieller Integration. Indem wir schließlich im letzten Ausdruck noch (18c) benutzen, finden wir

$$W_n L_{m\alpha, n\beta} = W_m L_{m\alpha, n\beta}. \tag{19}$$

Dies ist aber unmöglich, da $W_n \neq W_m$ ist. Also müssen die Matrixelemente (17) verschwinden, wie behauptet. Der Schluß versagt bei den

Elementen (17a), weil dann (19) eine Identität wird. Aber auch diese Elemente lassen sich zum Verschwinden bringen, wenn nur die $\psi_{n\alpha}$ unter sich orthogonal gewählt werden, was immer erreicht werden kann, und wenn ferner L auf „Diagonalform gebracht" ist, d. h. wenn für die Eigenfunktionen ψ von H auch L einen Eigenwert Λ besitzt:

$$L\,\psi_{n\beta} = \Lambda_{n\beta}\cdot\psi_{n\beta}.$$

Dann wird nämlich aus (17a)

$$L_{n\alpha,n\beta} = \Lambda_{n\beta}\int \psi^*_{\alpha}\,\psi_{n\beta}\,d\tau = 0,$$

wegen der Orthogonalität der ψ, es sei denn, daß $\alpha = \beta$ ist. Wir sehen also, daß unser erweitertes Matrix-Schema (17) nur aus den Diagonal-Elementen (17b) besteht, und haben damit zugleich den in § 3, S. 182, gebrauchten Ausdruck des „gleichzeitigen Diagonalmachens" erläutert.

§ 5

Matrixmechanik, das Beispiel des Oscillators

In dem zweidimensionalen Schema (I. 16, 16a) haben wir eine mögliche Beschreibungsmethode eines atomaren Systems bei konstanter Energie. Wenn wir nämlich alle „Zustandselemente" L_{nn} und alle „Übergangselemente" L_{mn} kennen, so wissen wir alles, was sich über die mechanische Größe L aussagen läßt; und wenn wir in derselben Weise alle mechanisch sinnvollen Größen L untersucht haben, kennen wir alle Eigenschaften unseres atomaren Systems. Auf diesem Gedanken beruht die erste Fassung der Quantenmechanik, die Heisenbergsche Matrizenmechanik[1]).

Die Rechenregeln für das Operieren mit Matrizen leiten wir aus den entsprechenden Operator-Gleichungen ab.

Wir erläutern das Verfahren zunächst an einem einfachsten Beispiel, nämlich an der „Vertauschungs-Relation" des Operators p_x mit der Koordinate x:

$$p_x\,x - x\,p_x = \frac{h}{i}, \tag{1a}$$

und der daraus folgenden Matrizengleichung

$$(p_x\,x)_{mn} - (x\,p_x)_{mn} = \frac{h}{i}\,\delta_{mn}. \tag{1b}$$

[1]) W. Heisenberg, Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. Zeitschr. f. Phys. **33**, 879 (1925); Born u. Jordan, Zur Quantenmechanik, ebenda **34**, 858 (1926); Born, Heisenberg u. Jordan, Zur Quantenmechanik, ebenda **35**, 557 (1926).

Zum Beweise von (1 a) multiplizieren wir diese Gleichung rechtsseitig mit einer beliebigen Funktion v und erhalten wegen der Bedeutung von p_x die Identität:

$$\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x v) - x\frac{h}{i}\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{h}{i} v.$$

Zum Beweise von (1 b) multiplizieren wir weiter (1 a) von links her mit ψ_m^*, von rechts her mit ψ_n und integrieren über den Konfigurationsraum; dann entstehen linker Hand die Matrixelemente der Produkte $p_x x$ und $x p_x$, rechter Hand tritt zu h/i der Faktor

$$\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = \delta_{mn},$$

in Übereinstimmung mit Gl. (1 b).

Sodann wollen wir die Matrixelemente von Produkten, wie sie in (1 b) linker Hand auftreten, zurückführen auf die Matrixelemente der einzelnen Faktoren. Wir führen das bei zwei beliebigen Operatoren L und M durch. Nach Definition ist

$$(LM)_{mn} = \int \psi_m^* L M \psi_n \, d\tau. \tag{2}$$

Hier wollen wir rechter Hand $M\psi_n$ in eine Reihe nach Eigenfunktionen entwickeln:

$$M \psi_n = \sum_l A_{ln} \psi_l; \tag{2a}$$

dabei ist, in Fourierscher Weise berechnet, wegen Orthogonalität und Normierung

$$A_{ln} = \int \psi_l^* M \psi_n \, d\tau = M_{ln}. \tag{2b}$$

Einsetzen in (2a) liefert

$$M \psi_n = \sum_l M_{ln} \psi_l$$

und aus (2) entsteht

$$(LM)_{mn} = \sum_l \int \psi_m^* L \psi_l \, d\tau \cdot M_{ln}.$$

Wir haben also die fundamentale Multiplikationsregel

$$(LM)_{mn} = \sum_l L_{ml} M_{ln}. \tag{3}$$

Sie entspricht der bekannten Multiplikationsregel der Determinanten oder allgemeiner derjenigen der „Matrizen-Algebra" (Matrix bedeutet hier ein Determinanten-Schema von endlicher oder unendlicher Zahl der Zeilen und Kolonnen). Aus (3) ersieht man, daß im allgemeinen

$$(LM)_{mn} \neq (ML)_{mn} \tag{3a}$$

ist. Die Matrix-Multiplikation ist nicht kommutativ.

Setzen wir M oder L gleich dem Hamilton-Operator H, für den ja nach (2. 13a, b) gilt:

(4) $$H_{nn} = W_n, \quad H_{nl} = 0$$

(Definition der zu H gehörigen Eigenwerte und Eigenfunktionen), so entsteht aus (3)

(4a) $$(LH)_{mn} = W_n L_{mn}, \quad (HM)_{mn} = W_m M_{mn}.$$

dies hätte auch direkter aus der Definitionsgleichung (2) entnommen werden können.

Jetzt fragen wir nach der Zeit-Differentiation in der Matrixrechnung. Wir müssen dabei natürlich nicht von der zeitunabhängigen Definition der Matrix-Elemente (4. 16), sondern von der zeitabhängigen (4. 14) ausgehen, also u_n, u_m^* statt ψ_n, ψ_m^* schreiben, wo

$$u_n = e^{-\frac{iW_n}{\hbar}t}\psi_n;$$

zugleich werden wir die verabredete Unterscheidung zwischen L und $\overline{L}$ aufnehmen. Da der Zeitfaktor in $\overline{L}$ durch (4. 15) gegeben ist, erhält man einfach

(5) $$\dot{\overline{L}}_{mn} = i(\omega_m - \omega_n)\overline{L}_{mn} = i\omega_{mn}\overline{L}_{mn}.$$

Hier ist für den Übergang $m \to n$ die „Übergangsfrequenz" ω_{mn} definiert durch

(5a) $$\omega_{mn} = \frac{W_m - W_n}{\hbar} = -\omega_{nm}.$$

Jede Zeit-Differentiation bedeutet also bei Verwendung stationärer Zustände u_n, u_m (Eigenfunktions-Matrizen) einfach die Multiplikation mit $i\omega_{mn}$.

Derselbe Sachverhalt wird in impliziter Form ausgedrückt durch:

(6) $$\frac{\hbar}{i}\dot{L}_{mn} = (HL)_{mn} - (LH)_{mn}.$$

Setzt man nämlich hier auf der rechten Seite die Werte (4a) ein, so kommt man auf Gl. (5) zurück.

Schließlich beachten wir, daß für alle physikalisch bedeutsamen Operatoren (vgl. S. 187) die Gl. (4. 2) gilt. Das heißt in Matrizen geschrieben nach (4. 10) und (4. 11):

(7) $$L_{mn} = \int u_m^* L u_n \, d\tau = \int u_n L^* (u_m^*) \, d\tau = L^*_{nm}.$$

Beim Vertauschen der Indizes gehen die zeitabhängigen Elemente $\overline{L}$ und daher auch die zeitunabhängigen Matrizen L in ihren konjugierten Wert

über. Zu beiden Seiten der Diagonale, an spiegelbildlich entsprechenden Stellen, stehen also in unserem Matrix-Schema konjugiert komplexe Werte: Die Matrix ist „hermitisch“.

Damit ist das Rüstzeug der Matrixmechanik zusammengestellt. Wir wenden es auf das Beispiel des linearen Oscillators an.

Hier lautet der Hamilton-Operator mit Rücksicht auf (I, 4. 1):

$$H = \frac{1}{2\mu}\,(p^2 + \mu^2\,\omega_0^2\,q^2), \tag{8}$$

ω_0 = klassische Eigenfrequenz, μ = Masse, q statt x geschrieben.

Aus (6) schließen wir für alle Indizes $m\,n$, die wir zunächst weglassen:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{h}{i}\,\dot{p} &= H\,p - p\,H = \frac{\mu}{2}\,\omega_0^2\,(\overline{q^2\,p} - \overline{p\,q^2}), \\ \frac{h}{i}\,\dot{q} &= H\,q - q\,H = \frac{1}{2\mu}\,(\overline{p^2\,q} - \overline{q\,p^2}). \end{aligned}\right. \tag{9}$$

Durch wiederholte Anwendung der Vertauschungsrelation (1 a) erhalten wir:

$$p\,q^2 = q\,p\,q + \frac{h}{i}\,q = q^2\,p + 2\,\frac{h}{i}\,q,$$

also

$$q^2\,p - p\,q^2 = -\,2\,\frac{h}{i}\,q. \tag{10a}$$

Andererseits

$$p^2\,q = p\,q\,p + \frac{h}{i}\,p = q\,p^2 + 2\,\frac{h}{i}\,p,$$

also

$$p^2\,q - q\,p^2 = +\,2\,\frac{h}{i}\,p. \tag{10b}$$

Diese Gleichungen gelten ebensowohl für die in (9) gemeinten zeitabhängigen Matrizen wie für die zeitunabhängigen.

Einsetzen von (10a, b) in (9) liefert, wenn wir nunmehr die Matrizen-Indizes wieder hinzufügen:

$$\left\{\begin{aligned} \dot{p}_{mn} &= -\,\mu\,\omega_0^2\,\bar{q}_{mn}, \\ \dot{q}_{mn} &= +\,\frac{1}{\mu}\,\bar{p}_{mn}. \end{aligned}\right. \tag{11}$$

Die erste Gleichung besagt in Matrizenform: Impuls-Änderung gleich Kraft (hier rücktreibende quasielastische Kraft). die zweite enthält die Impuls-Definition (Impuls gleich Masse mal Geschwindigkeit). Zusammen mit (8) bedeuten sie, nach Form und Inhalt, die Hamiltonschen Gleichungen des Oscillators in Matrixform.

Wir wenden uns zur Integration der Gln. (11) und bemerken einerseits, daß die Diagonalelemente p_{nn}, q_{nn} zeitunabhängig sind. Die linken Seiten von (11) verschwinden also, daher auch die rechten Seiten, und man hat:

$$q_{nn} = 0, \quad p_{nn} = 0. \tag{12}$$

Andererseits schließen wir aus (11) durch Elimination von p mittels geeigneter Zeitdifferentiation auf das Analogon zur elementaren „Bewegungsgleichung"

$$\mu \ddot{q}_{mn} = -\mu \omega_0^2 q_{mn} \tag{13}$$

und hieraus nach Gl. (5) auf

$$(\omega_{mn}^2 - \omega_0^2)\, q_{mn} = 0; \tag{14}$$

also muß sein:

(15) entweder $q_{mn} = 0$ oder (16) $\omega_{mn} = \pm \omega_0$.

anders ausgedrückt: alle q_{mn} verschwinden, mit Ausnahme derjenigen, für welche $\omega_{mn} = +\omega_0$ oder $= -\omega_0$ ist.

Es ist bequem, diese zwei Möglichkeiten durch die Reihenfolge der Numerierung der Matrix-Elemente, die noch ganz zu unserer Verfügung steht, zum Ausdruck zu bringen. Wir wollen festsetzen:

$$\begin{cases} \omega_{mn} = +\omega_0 & \text{entspricht dem Übergang } m \to m-1, \\ \omega_{mn} = -\omega_0 & \text{,, \quad ,, \quad ,, } \quad m \to m+1; \end{cases} \tag{17}$$

im ersteren Falle sei also $n = m - 1$, im letzteren $n = m + 1$. Dementsprechend gilt für die q nach (16):

$$\begin{cases} q_{mn} = 0 & \text{für } \quad n \neq m \pm 1, \\ q_{mn} \neq 0 & \text{,,} \quad n = m \pm 1. \end{cases} \tag{18}$$

Bei der somit festgesetzten Numerierung verschwinden also in der Matrix der q alle Diagonalelemente ($n = m$) und alle der Diagonalen nicht benachbarten Elemente ($|n - m| > 1$); nur die beiderseitigen Nachbarreihen zur Diagonalen enthalten nicht verschwindende q.

Die Werte dieser Nachbar-Elemente folgen aus der Vertauschungsrelation (1b). Sie lautet mit $n = m$:

$$(p\,q)_{mm} - (q\,p)_{mm} = \frac{h}{i} \tag{19}$$

und geht wegen der Multiplikations-Regel (3) über in:

$$\sum_l (p_{ml}\, q_{lm} - q_{ml}\, p_{lm}) = \frac{h}{i}\,.$$

Indem wir noch die zweite Gl. (11) in der Form

$$p_{ml} = i\,\omega_{ml}\,\mu\, q_{ml} \tag{19a}$$

anwenden, haben wir statt (19):

$$\mu\, i \sum_l (\omega_{ml}\, q_{ml}\, q_{lm} - q_{ml}\,\omega_{lm}\, q_{lm}) = \frac{h}{i} \tag{19b}$$

oder, bequemer geschrieben, mit Rucksicht auf $\omega_{lm} = -\omega_{ml}$:

$$\sum_l \omega_{ml}\, q_{ml}\, q_{lm} = -\frac{h}{2\mu}. \tag{20}$$

Die Summation nach l reduziert sich aber wegen (17) und (18) auf zwei Glieder, nämlich auf diejenigen, für welche $l = m-1$, $\omega_{ml} = +\omega_0$ und $l = m+1$, $\omega_{ml} = -\omega_0$ ist. Somit folgt aus (20):

$$q_{m,\,m-1}\, q_{m-1,\,m} - q_{m,\,m+1}\, q_{m+1,\,m} = -\frac{h}{2\mu\,\omega_0}.$$

Die linker Hand stehenden Produkte sind nach Gl. (7) reell und positiv, nämlich gleich der „Norm", d. h. gleich dem Quadrat des absoluten Betrages der betreffenden Matrix-Elemente. Statt der vorigen Gleichung können wir also schreiben:

$$|q_{m+1,\,m}|^2 - |q_{m,\,m-1}|^2 = \frac{h}{2\mu\,\omega_0}. \tag{21}$$

Daraus schließen wir: Die $|q|^2$ bilden eine arithmetische Reihe, welche nach oben hin unbegrenzt ist, nach unten aber notwendig abbricht, da sie nur positive Zahlen enthalten kann. Bei welchen Indizes wir die Reihe abbrechen wollen, steht noch in unserer Willkur, da wir bisher nur uber die relativen, nicht über die absoluten Werte der n, m verfugt haben. Wir können also festsetzen, daß $q_{1,0}$ das letzte nicht verschwindende Glied der Reihe sein soll, und daß $q_{0,\,-1}$ gleich Null wird. Dann ergibt Gl. (21) mit $m = 0, 1, \ldots, n$:

$$|q_{1,0}|^2 = \frac{h}{2\mu\,\omega_0}, \quad |q_{2,1}|^2 = \frac{2h}{2\mu\,\omega_0}, \quad |q_{n,\,n-1}|^2 = \frac{nh}{2\mu\,\omega_0}. \tag{21a}$$

Hiermit ist der absolute Betrag der komplexen Zahlen q_{mn} bestimmt; die Phase, die in (22) durch β repräsentiert wird, bleibt wie immer unbestimmt. Unter Hinzunahme der Zeitabhängigkeit schreiben wir:

$$\left\{\begin{aligned} q_{n,\,n-1} &= \sqrt{\frac{nh}{2\mu\,\omega_0}}\, e^{i(\omega_0 t + \beta_{n,\,n-1})}, \\ q_{n,\,n+1} &= \sqrt{\frac{(n+1)\,h}{2\mu\,\omega_0}}\, e^{-i(\omega_0 t + \beta_{n,\,n+1})}. \end{aligned}\right. \tag{22}$$

Nunmehr ziehen wir die Energiegleichung (8) heran, die wir in Matrizenform, als Diagonal-Matrix mit den Indizes nn schreiben. Der erste Summand in H wird dann nach dem Multiplikationssatz (3) und mit Rücksicht auf (19a):

$$\frac{1}{2\mu} p_{nn}^2 = -\frac{\mu}{2} \sum_l \omega_{nl} q_{nl} \omega_{ln} q_{ln} = \frac{\mu}{2} \sum_l \omega_{nl}^2 |q_{nl}|^2.$$

Entsprechend wird der zweite Summand in H:

$$\frac{\mu}{2} \omega_0^2 q_{nn}^2 = \frac{\mu}{2} \sum_l \omega_0^2 |q_{nl}|^2.$$

Somit folgt aus (8):

$$H_{nn} = \frac{\mu}{2} \sum_l (\omega_{nl}^2 + \omega_0^2) |q_{nl}|^2.$$

Auch diese Summe reduziert sich wegen des Faktors $|q_{nl}|^2$ auf zwei Glieder, nämlich auf diejenigen, für welche $l = n \pm 1$ ist, und liefert wegen (17) und (21a):

$$H_{nn} = \mu \omega_0^2 (|q_{n,n-1}|^2 + |q_{n,n+1}|^2) = (n + \tfrac{1}{2}) h \omega_0. \tag{23}$$

Auf ähnliche Weise rechnet man nach, daß alle Nicht-Diagonal-Elemente H_{mn} verschwinden.

Die in (23) gefundenen Diagonalglieder der H-Matrix, d. h. die Eigenwerte der Energie, stimmen mit den wellenmechanisch gefundenen Werten (I. 5. 10) genau überein. Dagegen besteht gegenüber der früheren Quantentheorie des Oscillators der oft betonte Unterschied von „halben" und „ganzen" Quantenzahlen.

Welche der beiden Methoden ist nun die einfachere, die analytisch-wellenmechanische oder die algebraisch-quantenmechanische? Wenn wir von unserer analytischen Gewohnung absehen, werden wir sagen müssen: Die algebraisch-quantenmechanische Methode benutzt im Grunde elementarere Operationen; das Rechnen mit abzählbar diskreten Elementen ist im Prinzip einfacher als das Rechnen im Kontinuum. Andererseits häufen sich bei Problemen mit mehreren Freiheitsgraden die Indizes in der Matrizen-Rechnung derart, daß die Übersicht leidet und die Formeln abstoßend werden. Tatsache ist, daß gerade die wichtigsten Probleme (Kepler-Bewegung, Zeeman-Effekt, Stark-Effekt) ihre volle Erledigung erst auf wellenmechanischem Wege gefunden haben. Die Sache liegt hier ähnlich wie in der Funktionen-Theorie, wo die spezifisch elementaren Methoden von Weierstrass schwerfälliger sind als die infinitesimalen Methoden von Cauchy und Riemann.

Die ausgesprochene Absicht der ersten Heisenbergschen Arbeit über Quantenmechanik war, eine Methode zu entwickeln, „die ausschließlich auf Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen basiert wäre".

Vorstellungen wie „der Ort des Elektrons, die Umlaufszeit, die Gestalt der Bahn“ sollen von der Betrachtung ausgeschlossen sein. Diese Beschränkung auf das direkt Beobachtbare gründet sich wohl letzten Endes auf die Machsche Philosophie und hat, in direktem Anschluß an Mach, vor vier Jahrzehnten zur Propagierung der sogenannten Energetik geführt, die nur Energiebeträge als physikalisch gegebene und beobachtbare Größen anerkennen wollte. Aber der Energetik konnte die so fruchtbare kinetische Gastheorie entgegengehalten werden, in der die Orte und Geschwindigkeiten der Gasmolekeln, obgleich im einzelnen unbeobachtbar, als Zustandsgrößen der Theorie nicht entbehrt werden können. Ebenso kann man dem Heisenbergschen Standpunkt die Wellenmechanik entgegenhalten, deren Eigenfunktionen ebensowenig wie die früheren Elektronenbahnen im einzelnen durch das Experiment kontrolliert werden können.

Übrigens ist zu sagen, daß eine unbeobachtbare Größe doch in dem Schema der Quantenmechanik zurückbleibt, nämlich die Phase der Matrixelemente, Gl. (22). Auch in der Wellenmechanik begegnete uns ein willkürlicher Phasenfaktor[1]), der bei der Normierung der Eigenfunktionen offenbleibt, vgl. Kap. I, Gl. (6. 11 a).

§ 6

Unschärfe-Relation

Bei der Diskussion der Bewegung des freien Teilchens in § 1 erkannten wir bereits, daß eine Einschränkung des Ortsbereiches des Teilchens notwendigerweise eine Streuung der Impulswerte um einen Mittelwert zur Folge hat.

Für die Aufstellung der allgemeinen Beziehung zwischen Orts- und Impulsstreuung definieren wir zunächst, was wir unter Ortsstreuung verstehen wollen. Die momentane Abweichung der Teilchenlage von der mittleren Lage, dem Schwerpunkt $\bar{x}$ des Wellenpakets, ist $x - \bar{x}$. Ein Maß für die mittlere Abweichung von $\bar{x}$ bekommen wir, wenn wir $(x - \bar{x})^2$ wellenmechanisch mitteln. Wir nehmen noch den Faktor 2 hinzu und definieren

$$(1) \qquad (\Delta x)^2 = 2\,\overline{(x - \bar{x})^2}$$

als das Quadrat der mittleren „Ortsunschärfe“. Δx stimmt für den Fall des freien Teilchens (§ 1) mit der Breite b des dortigen Wellenpakets überein. Analog nennen wir

$$(2) \qquad (\Delta p_x)^2 = 2\,\overline{(p_x - \bar{p}_x)^2}$$

[1]) Dirac hat einen interessanten Versuch gemacht, diesen Faktor physikalisch zu deuten und festzulegen: Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 60, (1931).

das Quadrat der mittleren Impulsunschärfe. Wir werden beweisen, daß immer

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqq \hbar. \tag{3}$$

Zunächst ist

$$\tfrac{1}{2}(\Delta p_x)^2 = \overline{p_x^2} - 2\, p_x \cdot \bar{p}_x + \bar{p}_x^2\,; \tag{4}$$

wofür man ersichtlich auch schreiben kann:

$$\tfrac{1}{2}(\Delta p_x)^2 = \overline{p_x^2} - \bar{p}_x^2. \tag{5}$$

Wir benutzen aber vorerst (4) und berechnen in (6a, b, c) der Reihe nach die drei Glieder der rechten Seite von (4) (Oberflächen-Integrale lassen wir wie immer fort):

$$\overline{p_x^2} = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \int u^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\, d\tau = -\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \int \frac{\partial u^*}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial x}\, d\tau. \tag{6a}$$

$$\begin{aligned} -2\,\bar{p}_x \cdot p_x &= -2\,\bar{p}_x \frac{\hbar}{i}\int u^* \frac{\partial u}{\partial x}\, d\tau \\ &= -\frac{\hbar}{i}\,\bar{p}_x \int u^* \frac{\partial u}{\partial x}\, d\tau + \frac{\hbar}{i}\,\bar{p}_x \int \frac{\partial u^*}{\partial x}\, u\, d\tau, \end{aligned} \tag{6b}$$

$$\bar{p}_x^2 = \bar{p}_x^2 \cdot \int u^* u\, d\tau. \tag{6c}$$

Man sieht leicht, daß sich diese drei Ausdrücke in folgender Weise zusammenfassen lassen ($\bar{p}_x$ ist reell):

$$\hbar^2 \int \left(\frac{\partial u^*}{\partial x} + \frac{i}{\hbar}\,\bar{p}_x u^*\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{i}{\hbar}\,\bar{p}_x u\right) d\tau = \hbar^2 \int \left|\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{i}{\hbar}\,\bar{p}_x u\right|^2 d\tau,$$

und daß daher (4) geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{2}(\Delta p_x)^2 = \hbar^2 \int \left|\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{i}{\hbar}\,\bar{p}_x u\right|^2 d\tau. \tag{7}$$

Der Ausdruck unter dem letzten Integral legt es nahe, die Funktion

$$\varphi = u\, e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{p}_x x} \tag{8}$$

einzuführen. Dann wird aus (7):

$$\frac{1}{2}(\Delta p_x)^2 = \hbar^2 \int \left|\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right|^2 d\tau. \tag{9}$$

Ferner ist, unter Beachtung von (8),

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2}(\Delta x)^2 = \int u^* (x - \bar{x})^2 u\, d\tau_q &= \int |(x - \bar{x})\, u|^2\, d\tau \\ &= \int |(x - \bar{x})\, \varphi|^2\, d\tau. \end{aligned} \tag{10}$$

An Stelle von x, y, z (wir denken vorläufig an den Fall eines Teilchens) führen wir die „relativen" Variablen

$$\xi = x - \bar{x}, \quad \eta = y - \bar{y}, \quad \zeta = z - \bar{z}, \tag{11}$$

ein, wobei das Volumenelement $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ gleich dem Volumenelement $d\tau = dx\, dy\, dz$ bleibt. Statt (9), (10) gilt dann

$$\frac{1}{2}(\Delta p_x)^2 = \hbar^2 \int \left|\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right|^2 d\tau; \quad \frac{1}{2}(\Delta x)^2 = \int |\xi \varphi|^2 d\tau. \tag{12}$$

Nun ist sicher

$$\left|\frac{\xi}{a}\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right|^2 \geqq 0, \tag{13}$$

bei beliebigem Wert der (reellen) Größe a. Die Ausrechnung von (13) liefert

$$\frac{|\xi\varphi|^2}{a^2} + \left|\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right|^2 + \frac{\xi}{a}\left(\varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + \varphi \frac{\partial \varphi^*}{\partial \xi}\right) = \frac{|\xi\varphi|^2}{a^2} + \left|\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right|^2 + \frac{\xi}{a}\frac{\partial |\varphi|^2}{\partial \xi} \geqq 0$$

oder auch

$$\frac{|\xi\varphi|^2}{a^2} + \left|\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right|^2 + \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\xi}{a}|\varphi|^2\right) - \frac{|\varphi|^2}{a} \geqq 0.$$

Integriert

$$\int \left|\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right|^2 d\tau \geqq \frac{1}{a}\int |\varphi|^2 d\tau - \frac{1}{a^2}\int |\xi\varphi|^2 d\tau;$$

das erste Integral rechts gibt wegen (8) den Wert Eins, so daß aus den beiden Gln. (12) folgt:

$$\frac{1}{2}(\Delta p_x)^2 \geqq \frac{\hbar^2}{a}\left(1 - \frac{(\Delta x)^2}{2a}\right), \tag{14}$$

für beliebiges a. Der größte Wert der rechten Seite gibt infolgedessen die Impulsschwankung an, die mindestens mit dem gegebenen Δx verbunden ist. Das Maximum tritt ein für

$$a = (\Delta x)^2. \tag{15}$$

Damit folgt aus (14) die Gleichung (3).

Es bleibt noch zu zeigen, daß die untere Grenze $\hbar$ auch wirklich erreicht werden kann. Das tritt ein, wenn in den vorigen Ungleichungen das Gleichheitszeichen gilt. Dann liefert (13) und (15)

$$\frac{\xi}{(\Delta x)^2}\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = 0, \text{ d. h. } \varphi = f(\eta, \zeta)\, e^{-\frac{\xi^2}{2(\Delta x)^2}}$$

oder nach (8)

$$u = F(y, z)\, e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2(\Delta x)^2} + \frac{i}{\hbar}\bar{p}_x x}. \tag{16}$$

Damit sind wir auf das in § 1 studierte Wellenpaket und auf das Gaußsche Fehlergesetz zurückgefallen. In der Tat ist unsere jetzige Gl. (16) mit der dortigen Gl. (3) identisch; unser jetziges Δx entspricht dem dortigen b, unsere unbestimmt gebliebene Funktion $F(y, z)$ der dortigen Konstanten C, $\bar{p}_x/\hbar$ ist nach (1. 11) dasselbe wie die dortige Wellenzahl k. Im vorstehenden haben wir bewiesen, daß für dieses Wellenpaket die Unschärfe Δp_x des Impulses durch die mit dem Gleichheitszeichen geschriebene Relation (3) gegeben ist, daß wir also haben

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{\Delta x}. \tag{17}$$

Der Vergleich mit § 1 zeigt aber weiter, daß diese günstigste Form der Unschärfe-Relation nur in einem Zeitpunkte gilt, den wir wie in § 1 mit $t = 0$ bezeichnen können. Für spätere Zeiten wird die Unschärfe, d. h. unsere „Unkenntnis", immer größer. In der Tat wird nach den zu (1. 12) gegebenen Ausführungen die Unbestimmtheit der Lage immer größer, während die Unbestimmtheit des Impulses ihre ursprüngliche Größe (17) beibehält.

Die Überlegungen dieses Paragraphen gelten aber nicht nur für freie Teilchen, sondern auch für gebundene und für Systeme vieler Teilchen.

Für Bewegungen in atomaren Systemen gibt $\Delta p_x \, \Delta x$ größenordnungsmäßig die Fläche, welche das Teilchen bei seinem Umlauf in der Phasenebene nach der alten Quantentheorie beschreibt. Man erkennt das aus dem Vergleich mit der Darstellung dieser Fläche durch das Phasenintegral $\int dp\, dq$; also gilt für die Quantenzahl n:

$$\Delta p_x \, \Delta x = n\, h. \tag{18}$$

Hier erlaubt die Unschärferelation sogar einen Schluß auf die Bahngeschwindigkeit zu ziehen. Nach (2. 4a) gilt nämlich

$$\frac{d}{dt}\, x = \frac{p_x}{m}.$$

Daraus folgt für stationäre Zustände:

$$(p_x)_{nn} = 0. \tag{19}$$

Aus $\frac{1}{2}(\Delta p_x)^2$ wird so nach (5) $\overline{p_x^2}$. Im Mittel ist aber $\overline{p_x^2} = \frac{\overline{|p|^2}}{3}$; mindestens größenordnungsmäßig ist daher auch $\Delta p_x \sim \overline{|p|}$. Aus (18) folgt daher:

$$\Delta x \cdot \overline{|p|} \approx n\, h. \tag{20}$$

Durch den Koordinatenspielraum Δx ist demnach bei stationären Bewegungen der mittlere Impulsbetrag $\overline{|p|}$ bereits festgelegt.

Im Fall des H-Atoms ist

$$\varDelta x \approx a_H = \frac{\hbar^2}{m e^2},$$

also

$$\bar p \approx n m \cdot \frac{e^2}{\hbar},$$

daher auch

$$\frac{\bar v}{c} = \frac{\bar p}{m c} \approx n \frac{e^2}{\hbar c} = n \alpha, \tag{21}$$

wo α = Feinstrukturkonstante. In der Grundbahn des Wasserstoffatoms ist die mittlere Elektronengeschwindigkeit von der Großenordnung αc, nach der alten Theorie war sie genau gleich αc.

Die Unschärferelation (3) gehört zu den wichtigsten Erkenntnissen der Atomphysik. Sie ist von Heisenberg 1927 aufgestellt worden[1]; er hat damals sogleich bewiesen, daß sie für beliebige kanonisch konjugierte Großen[2]) richtig ist, nicht nur für das Großenpaar x und p_x. Die Unscharferelation ist besonders deshalb wertvoll, weil sie alle Widerspruche aufhebt, die sonst aus dem dualen Charakter von Materie und Licht entstehen könnten; das hat Heisenberg in seinem Buch[3]) „Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie" ausfuhrlich gezeigt.

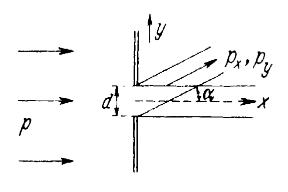


Fig. 15.
Beugung der Elektronenwelle als Folge der Unscharfe-Relation

Wir wollen uns darauf beschränken, ein einziges Beispiel zu behandeln, die Ortsmessung eines Teilchens durch Ausblenden aus einem Strahl (siehe Fig. 15).

Der Impuls liege in der Richtung x vor dem Durchgang durch die Blende und sei genau bekannt (λ = de Broglie-Wellenlange):

$$p = \frac{h}{\lambda}; \tag{22}$$

---

[1]) W. Heisenberg, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Dynamik, Zeitschr. f. Phys. **43**, 172 (1927).

[2]) Für nicht kanonisch konjugierte Variable A und B gilt statt (3) eine kompliziertere Unschärfe-Relation, die von H. P. Robertson [Phys. Rev. **46**, 794 (1934)] und Schrödinger (Sitzungsber. d. Preuß. Akad., Juli 1930) angegeben wurde. Nach dieser bleibt für $\varDelta B$ ein endlicher Spielraum mit den Messungs-Möglichkeiten verträglich, selbst wenn $\varDelta A = 0$ gemacht wird.

[3]) Hirzel, 1930.

die **Lage** des **Teilchens** ist dann **völlig unbestimmt**: wir haben links von der Blende eine unendlich ausgedehnte ebene Welle. **Nach** dem Durchgang durch die Blende ist die **Lage** des Teilchens mit der Ungenauigkeit d der Blendenweite bekannt. Daher kann der **Impuls** nach der Ausblendung nicht mehr genau die x-Richtung haben, sondern es tritt eine Seiten-Komponente p_y hinzu. Diese entspricht **wellentheoretisch** der Beugung der de **Broglie-Welle** am Rand der Blende; das erste Minimum der Beugungsfigur liegt in einer Richtung α (vgl. Figur), in der die Randstrahlen sich durch Interferenz auslöschen:

$$d \cdot \sin \alpha = \lambda/2 \tag{23}$$

korpuskular gesprochen entsteht dabei eine Impulskomponente:

$$p_y = p \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha. \tag{24}$$

Wegen $\Delta y = d$ und $\Delta p_y = 2 p_y$ folgt aus (23) und (24)

$$\Delta y \, \Delta p_y = d \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = h. \tag{25}$$

Dies steht im Einklang mit der Unschärferelation (3).

§ 7

Transformations-Theorie

Wir lernten die **Wellenfunktion** $u(q)$ zu deuten als Amplitude der Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit einer Partikel an der Stelle q in einem durch u spezifizierten Zustande. In entsprechender Weise wollen wir nach der Wahrscheinlichkeits-Amplitude (abgekurzt W. A.) des Impulses p in dem durch u gegebenen Zustande fragen, oder, genauer gesagt, da p in der Wellenmechanik keine Zahlengroße, sondern ein Operator ist, nach der W. A. eines bestimmten Eigenwertes dieses Operators im Zustande u. Sei π dieser Eigenwert und $v(\pi)$ die betreffende W. A.: die Wahrscheinlichkeit (abgekürzt W.) dafur, den Impuls im Zustande u mit einem zwischen π und $\pi + d\pi$ gelegenen Eigenwert vorzufinden, ist dann:

$$|v(\pi)|^2 \, d\pi.$$

Um $v(\pi)$ berechnen zu können, müssen wir die **Eigenfunktion** S des **Impulses** p in Abhängigkeit von der Koordinate q bei gegebenem Eigenwerte π von p kennen. Sie genugt wegen

$$p = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

der Differentialgleichung:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial S}{\partial q} = \pi S \tag{1}$$

und wird integriert durch

$$S = S_\pi(q) = S_0 e^{\frac{i\pi q}{\hbar}} = \frac{e^{\frac{i\pi q}{\hbar}}}{\sqrt{h}} \tag{2}$$

die Integrations-Konstante S_0 haben wir hier bereits in spezieller Art normiert, wie sogleich begründet werden wird.

Jetzt entwickeln wir die Wellenfunktion $u(q)$ nach diesen Eigenfunktionen. Wegen der Form (2) von S bedeutet das nichts anderes als die Fouriersche Integraldarstellung, die wir hier in zwei Gleichungen zerspalten:

$$\left\{\begin{aligned} u(q) &= \frac{1}{\sqrt{h}}\int e^{\frac{i}{\hbar}q\pi}\, v(\pi)\, d\pi \qquad \text{mit} \\ v(\pi) &= \frac{1}{\sqrt{h}}\int e^{-\frac{i}{\hbar}q'\pi}\, u(q')\, dq'. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Die gewohnte Form des Fourierschen Doppel-Integrals entsteht hieraus, wenn wir v aus der zweiten Gl. (3) in die erste eintragen. Die in (2) vorgenommene Normierung ($S_0 = 1/\sqrt{h}$) erweist sich beim Vergleich von (2) und (3) als zweckmäßig. Man kann nämlich die beiden Gln. (3) jetzt in übersichtlicher Form so schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} u(q) &= \int S_\pi(q)\, v(\pi)\, d\pi, \\ v(\pi) &= \int S_q(\pi)\, u(q)\, dq, \end{aligned}\right. \tag{4}$$

wobei nach (3) und (2) gilt

$$S_q(\pi) = \frac{1}{\sqrt{h}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}q\pi} = S_\pi^*(q). \tag{5}$$

Wir deuten diese Zusammenhänge folgendermaßen: Die W. A. für den Koordinaten-Wert q im Zustande u [erste Gl (4)] setzt sich zusammen aus der W. A., den Wert q bei gegebenem Eigenwert π des Impulses anzutreffen [Eigenfunktion $S_\pi(q)$], und der W. A., mit der der Eigenwert π überhaupt im Zustande u auftritt. Wir werden also dazu geführt, die durch die Fourier-Analyse gelieferte Größe $v(\pi)$ mit der im Anfange dieses Paragraphen eingeführten und ebenso bezeichneten W. A. des Impulses im Zustande u zu identifizieren. Andererseits setzt sich [zweite Gl. (4)] die W. A. für den Wert π des Impulses im Zustande u zusammen aus der W. A. $S_q(\pi)$, den Wert π bei gegebenem q vorzufinden, und der W. A. $u(q)$, mit der dieser Wert q im Zustande u

überhaupt auftritt. Die Fourier-Analyse lehrt dabei, daß $S_q(\pi)$ konjugiert ist zu der Eigenfunktion $S_\pi(q)$.

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Betrachtungen der elementaren Wahrscheinlichkeits-Rechnung. Es seien A und B zwei Größen, welche der Werte a_i, b_i fähig sind. Die W. („Wahrscheinlichkeit"), daß A den Wert a annimmt, wenn der Wert b von B vorliegt, sei $W_b(a)$; ebenso sei $W_a(b)$ die W., daß B den Wert b annimmt, wenn der Wert a von A gegeben ist. Ferner seien $w(a)$ und $w(b)$ die W., den Wert a von A bzw. b von B überhaupt vorzufinden. Dann gilt bekanntlich

$$\left\{\begin{aligned} w(a) &= \sum_i W_{b_i}(a)\, w(b_i), \\ w(b) &= \sum_i W_{a_i}(b)\, w(a_i). \end{aligned}\right. \tag{6}$$

Diese Gleichungen haben dieselbe Bauart wie die Gln. (4) (abgesehen von der belanglosen Vertauschung von Summe und Integral). Es besteht aber zwischen beiden der folgende charakteristische Unterschied: In der elementaren Wahrscheinlichkeits-Rechnung werden die reellen positiven W. addiert, in der Wellenmechanik die komplexen W. A. Die letzteren können untereinander interferieren (sich gegenseitig aufheben), die ersteren nicht. Gehen wir in der Wellenmechanik von den W. A. zu den zugehörigen W. über, indem wir $|u(q)|^2$ statt $u(q)$ usw. bilden, so gelten für diese W. keine einfachen Gleichungen vom Typus (6).

Jetzt erweitern wir unser Verfahren auf einen beliebigen Operator $L(q, p)$ und schreiben seine Eigenwert-Gleichung im Anschluß an (1):

$$L\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right) S = \Lambda S. \tag{7}$$

Die Lösung sei $S_\Lambda(q)$: sie ist nicht mehr, wie beim Impuls, eine bloße Funktion des Produktes $\Lambda \cdot q$. Indem wir das System dieser Eigenfunktionen S als vollständig voraussetzen, postulieren wir die Entwickelbarkeit der Zustands-Funktion $u(q)$, auf welche L angewandt werden soll, nach den S. Wir schreiben die Entwicklung in Integralform nach dem Vorbilde der ersten Gl. (4)

$$u(q) = \int S_\Lambda(q)\, v(\Lambda)\, d\Lambda \tag{8}$$

und bemerken, daß im allgemeinen, wenn auch diskrete Eigenwerte Λ vorhanden sind, zu dem Integral eine Summe hinzutritt; $v(\Lambda)$ kann bezeichnet werden als Entwicklungskoeffizient von u nach den S. Er berechnet sich, wenn die S orthogonal und auf 1 normiert sind, in Fourierscher Weise

$$v(\Lambda) = \int S_\Lambda^*(q)\, u(q)\, dq. \tag{9}$$

Indem wir analog zu Gl. (5) definieren:

$$S_q(A) = S_A^*(q),$$

wollen wir hierfur schreiben:

$$v(A) = \int S_q(A)\, u(q)\, dq. \tag{9a}$$

$v(A)$ bedeutet auch jetzt die W. A., den Eigenwert A des Operators L im Zustande u vorzufinden, während $S_A(q)$ die W. A. ist, bei gegebenem A die Koordinate q anzutreffen. Der einzige Unterschied gegen den Spezialfall des Impulses besteht darin, daß die Eigenfunktion S nicht explizite als harmonische Funktion bekannt ist, daß also an die Stelle der Fourier-Entwicklung je nach der Natur von L allgemeine Entwicklungen nach Eigenfunktionen treten.

Mit der Bedeutung von $v(A)$ als W. A. des Operators L hängt die fruher behandelte Frage nach dem Mittelwert $\overline{L}$ von L zusammen. Wenn $v(A)$ die W. A. ist, so wird

$$\varrho = |v(A)|^2 \tag{10}$$

die W. dafur, daß der Eigenwert von L zwischen A und $A + dA$ liegt. Der Mittelwert von L muß sich dann in der A-Skala mit der Belegungsdichte ϱ darstellen lassen, nämlich durch die Formel

$$\overline{L} = \int \varrho \cdot A\, dA = \int v(A)\, A\, v^*(A)\, dA. \tag{11}$$

Wir wollen zeigen, daß dies ubereinstimmt mit unserer allgemeinen Regel für die Bildung wellenmechanischer Mittelwerte in Gl. (2. 14), die wir unter Beschränkung auf eine Dimension q schreiben konnen

$$\overline{L} = \int u^*(q)\, L\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right) u(q)\, dq. \tag{12}$$

Zu dem Ende setzen wir in (12) fur u die Darstellung (8) und fur L den Eigenwert A aus (7) ein. Dann entsteht aus (12):

$$\overline{L} = \int dq\, u^*(q) \int dA \cdot A\, S_A(q)\, v(A) = \int dA\, v(A) \cdot A \int dq\, u^*(q)\, S_A(q). \tag{13}$$

Das letzte Integral dieser Gleichung ist nach (9) gleich $v^*(A)$; unsere jetzige Darstellung von $\overline{L}$ ist also in der Tat identisch mit (11).

Wir erläutern dies durch ein Beispiel. Der Operator L, den wir betrachten wollen, sei das Impulsmoment

$$L = \mathfrak{M}_x. \tag{14}$$

Wir wenden ihn an auf den Zustand u einer Partikel im zentral-symmetrischen Felde, der durch gegebene Eigenwerte von $\mathfrak{M}_z$ und $\mathfrak{M}^2$ charakterisiert ist

$$u = \ldots N P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}; \tag{15}$$

die ... deuten an, daß wir uns für die radiale Abhängigkeit des Zustandes nicht interessieren, der Faktor N normiert die Winkel-Abhängigkeit auf 1. Wir kennen auch, vgl. (3. 36) bis (3. 38), den Zusammenhang zwischen den Operatoren $\mathfrak{M}_z, \mathfrak{M}^2$ einerseits und den Quantenzahlen m, l andererseits (bei dem hier vorausgesetzten Ein-Elektronen-Problem schreiben wir m, l statt der früheren M, L in § 3):

$$\mathfrak{M}_z u = h m u, \quad \mathfrak{M}^2 u = h^2 l (l + 1) u. \tag{16}$$

Im Gegensatz zu $\mathfrak{M}_z$ ist unser Operator $\mathfrak{M}_x$ im Zustande (15) nicht quantenhaft festgelegt, sondern im allgemeinen verschiedener Werte fähig. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit, mit der diese verschiedenen Werte bei einer Messung auftreten werden.

Es ist bequem, neben den Polarkoordinaten ϑ, φ, die sich auf die z-Achse als Polarachse beziehen, Polarkoordinaten Θ, Φ einzuführen, die die x-Achse zur Polarachse haben. Der Zusammenhang beider ist

$$\begin{cases} \dfrac{x}{r} = \cos \Theta = \sin \vartheta \cos \varphi, \\ \dfrac{y}{r} = \sin \Theta \cos \Phi = \sin \vartheta \sin \varphi, \\ \dfrac{z}{r} = \sin \Theta \sin \Phi = \cos \vartheta. \end{cases} \tag{17}$$

Der Operator $\mathfrak{M}_x$ stellt sich dann in Φ ebenso bequem dar, wie $\mathfrak{M}_z$ in φ. So wie wir nach (3. 36) hatten

$$\mathfrak{M}_z S = \frac{h}{i} \frac{\partial S}{\partial \varphi} = h m S, \quad S = S_0 e^{i m \varphi} \tag{18}$$

(S = Eigenfunktion des Operators $\mathfrak{M}_z$ für die Koordinate φ beim Eigenwert $h m$), können wir für $\mathfrak{M}_x$ schreiben:

$$\mathfrak{M}_x S = \frac{h}{i} \frac{\partial S}{\partial \Phi} = h \mu S, \quad S = S_0 e^{i \mu \Phi} \tag{19}$$

(S = Eigenfunktion des Operators $\mathfrak{M}_x$ für die Koordinate Φ beim Eigenwert $h \mu$). μ muß ebenso wie m ganzzahlig sein, damit S eindeutig in Φ wird. In (19) ist noch S_0 zu bestimmen. Da wir u nach den Eigenfunktionen S in Gl. (19) entwickeln wollen, brauchen wir ein vollständiges System solcher Eigenfunktionen, vgl. die Bemerkungen vor Gl. (8). Wir konstruieren es in bequemer Weise so, daß wir neben $\mathfrak{M}_x$ den Operator $\mathfrak{M}^2$ in den Koordinaten Θ, Φ betrachten und den Eigenwert von $\mathfrak{M}^2$ durch dieselbe Quantenzahl l geben, wie in (16). Dadurch erhalten wir wie in (15):

$$S = \ldots N \cdot P_l^{\mu} (\cos \Theta)\, e^{i \mu \Phi} \tag{20}$$

und durch Vergleich mit (19)

(21) $$S_0 = N\, P_l^\mu\,(\cos\Theta).$$

Der Normierungsfaktor N ist aus der Bedingung

(22) $$\int |S|^2\, d\Omega = N^2 \int [P_l^\mu\,(\cos\Theta)]^2\, d\Omega = 1, \quad d\Omega = \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$$

zu bestimmen. Derselbe Normierungsfaktor, mit m statt μ geschrieben, gilt dann auch für (15).

Jetzt greifen wir auf die Gln. (8), (9) zurück. Dabei ist in (8) die Integration nach Λ durch eine Summation nach μ zu ersetzen, da ja μ nur diskrete, ganze Werte annehmen darf. Die fraglichen Gleichungen lauten jetzt:

(23) $$N_m P_l^m\,(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi} = \sum_\mu N_\mu\, P_l^\mu\,(\cos\Theta)\, e^{i\mu\Phi}\, v\,(\mu),$$

(24) $$v\,(\mu) = \int N_\mu\, P_l^\mu\,(\cos\Theta)\, e^{-i\mu\Phi} \cdot N_m\, P_l^m\,(\cos\vartheta)\, e^{i m\varphi}\, d\omega.$$

Hier kann $d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ mit $d\Omega = \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$ vertauscht werden.

Wir betrachten die einfachsten Fälle.

a) $l = 0$, daher $m = 0$, $\mu = 0$, s-Term. Aus (22) folgt $N_m = N_\mu = 1/\sqrt{4\pi}$. Gl. (23) geht ebenso wie Gl. (24) über in $v\,(0) = 1$. Dies bedeutet, daß $\mathfrak{M}_x$ bei einer Messung mit Sicherheit den Wert 0 liefert, was bei einem s-Term selbstverständlich ist. Der Fall ist aber insofern bemerkenswert, als die Operatoren $\mathfrak{M}_x$ und $\mathfrak{M}_z$ nicht vertauschbar, also im allgemeinen nicht beide scharf bestimmbar sein sollten. Wir sehen, daß dies in besonderen Fällen trotzdem vorkommen kann.

b) $l = 1$, $m = 0$. Da P_1^μ stetig sein muß, ist μ auf die Werte $\pm 1, 0$ beschränkt. (22) liefert

$$N_{m=0} = N_{\mu=0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}, \quad N_{\mu=\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}.$$

Aus (24) folgt

$$v\,(0) = \frac{3}{4\pi}\int \cos\Theta\,\cos\vartheta\, d\omega$$

und, wenn man $\cos\Theta$ aus der ersten Gl. (17) einsetzt:

$$v\,(0) = 0.$$

Ferner ergibt (24)

$$v\,(\pm 1) = \frac{3}{4\pi\sqrt{2}}\int \sin\Theta\,\cos\vartheta\, e^{\mp i\Phi}\, d\omega.$$

Hier kann man $\sin\Theta\, e^{\mp i\Phi}$ nach den beiden letzten Gln. (17) durch ϑ, φ ausdrücken. Man erhält:

$$v\,(\pm 1) = \frac{\mp 3 i}{4\pi\sqrt{2}}\int \cos^2\vartheta\, d\omega = \frac{\mp i}{\sqrt{2}}.$$

Im ganzen hat man

$$|v(1)|^2 + |v(0)|^2 + |v(-1)|^2 = \tfrac{1}{2} + 0 + \tfrac{1}{2} = 1.$$

Bei einer Messung von $\mathfrak{M}_x$ stellen sich die Werte $\mu = 1$ und $\mu = -1$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein; der Wert $\mu = 0$ kommt nicht vor.

Dasselbe Resultat hätten wir einfacher aus Gl. (23) gewinnen können. Die linke Seite derselben lautet im vorliegenden Falle b mit Rücksicht auf die letzte Gl. (17)

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\Theta \cdot \frac{1}{2i}\left(e^{i\Phi} - e^{-i\Phi}\right).$$

Die rechte Seite derselben Gleichung schreiben wir:

$$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta \left(e^{i\Phi} v(+1) + e^{-i\Phi} v(-1)\right) + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\Theta\, v(0).$$

Durch Vergleich beider folgt wieder

$$v(+1) = -i\sqrt{\tfrac{1}{2}} = -v(-1), \quad v(0) = 0.$$

c) $l = 1$, $m = \pm 1$. Der Kürze halber benutzen wir (23). Die linke Seite lautet mit Rücksicht auf die beiden ersten Gln. (17):

$$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\left(\cos\Theta \pm \frac{i}{2}\sin\Theta\left(e^{i\Phi} + e^{-i\Phi}\right)\right).$$

Die rechte Seite schreibt sich

$$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta\left(e^{i\Phi} v(1) + e^{-i\Phi} v(-1)\right) + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\Theta\, v(0).$$

Daraus

$$v(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad v(1) = v(-1) = \pm\frac{i}{2}.$$

In der Hälfte der Messungen haben wir also $\mathfrak{M}_x = 0$ zu gewärtigen, je in ein Viertel derselben $\mathfrak{M}_x = \pm 1$.

In der folgenden Tabelle stellen wir die bisherigen Resultate für die Fälle a, b, c zusammen und erweitern sie auf $l = 2$ [μ-Werte, für die $v(\mu) = 0$ ist, sind fortgelassen]:

l	0	1		1			2			2				2				
m	0	0		1			0			1				2				
μ	0	+1	−1	1	0	−1	2	0	−2	2	1	−1	−2	2	1	0	−1	−2
$\lvert v(\mu)\rvert^2$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$

Die Wellenmechanik bevorzugte in ihrer ursprünglichen Fassung unter den verschiedenen Beschreibungs-Möglichkeiten eines Zustandes diejenige durch die Koordinate q und bestimmte demgemäß — durch Differentialgleichung und Randbedingungen — die Wahrscheinlichkeit für den Ort des Teilchens. Die Transformations-Theorie sucht diese Einseitigkeit aufzuheben, indem sie nach der Wahrscheinlichkeit irgendeiner mechanischen Größe (irgendeines Operators) fragt. Unsere bisherige Darstellung wird diesem allgemeinen Programm noch nicht völlig gerecht, da bei ihr die Orts-Abhängigkeit immer noch eine bevorzugte Rolle spielt: Wenn wir $v(\Lambda)$ in (9) berechneten, so legten wir die Zustandsfunktion $u(q)$ zugrunde und benutzten die Eigenfunktion $S_\Lambda(q)$ in Abhängigkeit von q.

Demgegenüber wollen wir jetzt die gegenseitige Zuordnung zweier Operatoren (z. B. im letzten Beispiel der Momente $\mathfrak{M}_z$ und $\mathfrak{M}_x$) darstellen, ohne Zurückgreifen auf die Koordinate q (im Beispiel ϑ, φ). Wir nennen die beiden Oparatoren L und M, ihre Eigenwerte Λ und M. Um an das Vorhergehende anknüpfen zu können, berechnen wir zunächst die Eigenfunktionen in der q-Skala

$$S_\Lambda(q) \quad \text{und} \quad S_\mathsf{M}(q)$$

und schreiben die Gln. (8) und (9) für beide Operatoren hin:

$$\text{(25)} \qquad \begin{cases} u(q) = \int S_\Lambda(q)\, v(\Lambda)\, d\Lambda, & v(\Lambda) = \int S_q(\Lambda)\, u(q)\, dq, \\ u(q) = \int S_\mathsf{M}(q)\, w(\mathsf{M})\, d\mathsf{M}, & w(\mathsf{M}) = \int S_q(\mathsf{M})\, u(q)\, dq. \end{cases}$$

Wir kombinieren die letzte dieser Gleichungen mit der ersten:

$$\text{(26)} \qquad w(\mathsf{M}) = \iint S_q(\mathsf{M})\, S_\Lambda(q)\, dq\, v(\Lambda)\, d\Lambda$$

und brauchen jetzt nur für das Integral nach q eine neue Bezeichnung einzuführen, um die Variable q auch formal zu eliminieren. Wir setzen unter sinngemäßer Erweiterung unserer früheren Bezeichnungsweise

$$\text{(27)} \qquad S_\Lambda(\mathsf{M}) = \int S_q(\mathsf{M})\, S_\Lambda(q)\, dq.$$

Gl. (26) geht dann über in

$$\text{(28)} \qquad w(\mathsf{M}) = \int S_\Lambda(\mathsf{M}) \cdot v(\Lambda)\, d\Lambda.$$

Dies ist der allgemeinste Ausdruck der Transformations-Theorie. Wir haben jetzt das wahrscheinliche Auftreten von M mit dem von Λ direkt in Beziehung gesetzt, ohne explizite auf die Koordinate q zurückzugreifen.

4. Kapitel

Die Diracsche Theorie des Elektrons

§ 1

Die relativistische Schrödinger-Gleichung

Von jeder mathematisch-physikalischen Disziplin müssen wir heutzutage verlangen, daß sie dem Relativitäts-Prinzip genügt. In unserem Falle dürfen wir darunter die Forderung der Invarianz gegenüber Lorentz-Transformationen verstehen, da die Gravitations-Kräfte im atomaren Geschehen keine Rolle spielen, und zwar werden wir uns bei der relativistischen Erweiterung der Wellenmechanik auf das Ein-Elektronen-Problem beschränken, weil die relativistische Formulierung des Mehr-Elektronen-Problems noch ungelöste Schwierigkeiten bietet.

Wir gehen wie in Kap. I, § 6 vor, mit dem Unterschiede, daß wir die relativistischen Ausdrücke an Stelle der klassisch-mechanischen benutzen.

A. Die Kräfte haben ein von der Zeit unabhängiges Potential.

Die Energiegleichung schreiben wir:

$$H = mc^2 + V = E. \tag{1}$$

Hier enthält mc^2 außer der kinetischen auch die Ruhenergie des Teilchens

$$E_0 = m_0 c^2. \tag{1a}$$

E ist die Totalenergie im Sinne der Anm. 1 von S. 1:

$$E = E_0 + W. \tag{1b}$$

Wir normieren V wie üblich so, daß im Unendlichen $V = 0$ wird.

Durch Quadrieren von (1) entsteht

$$m^2 c^4 = \frac{m_0^2 c^4}{1 - \beta^2} = (E - V)^2. \tag{2}$$

Es ist aber

$$\frac{m_0^2 c^4}{1 - \beta^2} = m_0^2 c^4 \left(\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} + 1\right) = c^2 p^2 + E_0^2, \tag{3}$$

wo

$$\vec{p} = m\,\vec{v} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\,c\,\vec{\beta} \tag{3a}$$

den relativistischen Impuls des Teilchens bedeutet. Gl. (2) geht also wegen (3) uber in den wohlbekannten Ausdruck des relativistischen Energiesatzes:

$$c^2 p^2 = (E - V)^2 - E_0^2. \tag{4}$$

Um zur Wellenmechanik zu gelangen, haben wir $\vec{p}$ nach Gl. (6. 2) in Kap. I zu ersetzen durch

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}, \quad q = x, y, z \tag{5}$$

und den so modifizierten Ausdruck (4) als Operator auf eine Wellenfunktion ψ anzuwenden. Es ergibt sich

$$\hbar^2 c^2 \Delta\psi + \{(E - V)^2 - E_0^2\}\,\psi = 0. \tag{6}$$

B. Es treten zeitlich konstante Krafte magnetischen Ursprungs hinzu, die kein Potential haben: der Energiesatz gilt unverandert.

Hier haben wir zu unterscheiden zwischen dem Impuls im elementaren Sinne $m\vec{v}$ und dem der Koordinate q kanonisch zugeordneten Impuls $\vec{p}$. Ersterer ist nach Gl. (3) und (13) in Zusatz 3 durch letzteren folgendermaßen ausgedruckt:

$$m\,\vec{v} = \vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}. \tag{7}$$

Da in der vorstehenden Gl. (3a) $\vec{p}$ die Bedeutung des elementaren Impulses $m\vec{v}$ hatte, haben wir in Gl. (4) $\vec{p}$ zu ersetzen durch $\vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}$. Wir erhalten so:

$$c^2\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 = (E - V)^2 - E_0^2. \tag{8}$$

Das wellenmechanische Symbol (5) tritt an die Stelle dieses kanonischen Impulses p. Aus (8) folgt daher als Wellengleichung

$$\hbar^2 c^2 \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{i e}{\hbar c}\mathfrak{A}_k\right)^2 \psi + \{(E - V)^2 - E_0^2\}\,\psi = 0, \tag{9}$$

wofur wir auch in gewöhnlicher Vektor-Bezeichnung schreiben können[1]):

$$\hbar^2 c^2 \Delta\psi - 2\,i e \hbar c\,(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\psi) + \{(E - V)^2 - E_0^2 - c^2\mathfrak{A}^2\}\,\psi = 0. \tag{9a}$$

---

[1]) Bei der Ausfuhrung von (9) wurde zunacht noch ein Glied mit dem Faktor div $\mathfrak{A}\cdot\psi$ auftreten. Dieses verschwindet aber wie S. 42 unten.

C. Die Kräfte haben kein Potential und sind im allgemeinen zeitlich veränderlich. Der Energiesatz gilt nicht innerhalb des Systems.

Wie in Kap. I, § 6, Gl. (7) und (8) auseinandergesetzt, gehen wir aus von der Operator-Gleichung

$$H + \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} = 0.$$

Indem wir aus (1) fur H den Ausdruck $mc^2 + V$ einsetzen, erhalten wir

$$mc^2 = -\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} + V\right)$$

oder quadriert:

$$m^2 c^4 = \left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} + V\right)^2. \tag{10}$$

Die Bedeutung von m^2c^4 entnehmen wir aus (2) und (3), wobei aber wieder der in (3) vorkommende elementare Impuls p nach (7) durch $\vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}$ und $\vec{p}$ durch (5) zu ersetzen ist. So entsteht aus (10)

$$h^2 c^2 \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{ie}{hc}\mathfrak{A}_k\right)^2 + \left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} + V\right)^2 - E_0^2 = 0. \tag{11}$$

Die vierdimensionale Symmetrie dieses Operators tritt zutage, wenn wir den Vierervektor der Koordinaten x_α und den Vierervektor des Potentials Φ_α einfuhren ($\alpha = 1, 2, 3, 4$). Dabei sei wie ublich:

$$x_4 = ict, \quad \Phi_4 = i\varphi = i\frac{V}{e}, \quad \text{also} \quad V = -ie\Phi_4, \tag{11a}$$

ferner

$$x_{1,2,3} = q_{1,2,3}, \quad \Phi_{1,2,3} = \mathfrak{A}_{1,2,3}. \tag{11b}$$

Die linke Seite von (11) nimmt dann die symmetrische Form an (wir wollen sie mit L bezeichnen):

$$L = h^2 c^2 \sum_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{hc}\Phi_\alpha\right)^2 - E_0^2. \tag{12}$$

Dieser Operator ist auf eine jetzt zeitabhangige Wellenfunktion u anzuwenden und liefert die relativistische Schrödinger-Gleichung

$$Lu = \left\{h^2 c^2 \sum_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{hc}\Phi_\alpha\right)^2 - E_0^2\right\} u = 0. \tag{13}$$

Ihre Invarianz gegenüber Lorentz-Transformationen ist unmittelbar ersichtlich. Die spezielleren Formen (6) und (9) ergeben sich aus (13), wenn man setzt

$$u = \psi e^{-iEt/h}.$$

Indem man (13) entwickelt und durch $\hbar^2 c^2$ dividiert, erhält man:

$$\square u - \frac{2ie}{\hbar c}(\Phi \operatorname{Grad} u) - \frac{e^2\Phi^2 + E_0^2}{\hbar^2 c^2} u = 0; \tag{13a}$$

hier bedeutet wie üblich

$$\begin{cases} \square = \sum \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} = \Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}, \quad \Phi^2 = \sum \Phi_\alpha^2, \\ (\Phi \operatorname{Grad} u) = \sum \Phi_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} \quad \text{und es ist} \quad \operatorname{Div} \Phi = \sum \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \Phi_\alpha = 0. \end{cases} \tag{13b}$$

Die relativistische Verallgemeinerung (13) der Wellengleichung wurde von Schrödinger am Ende seiner vierten Mitteilung angegeben und fast gleichzeitig von verschiedenen anderen Autoren gefunden. Wir nennen

O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **37**, 895, (1926);
V. Fock, ebenda 38, 242 (1926); **39**, 226 (1926);
J. Kudar, Ann. d. Phys. **81**, 632 (1926);
W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117 (1926);
Th. de Donder und H. van den Dungen, C. R., Juli 1926.

Mit der Aufstellung der Wellengleichung ist aber nur der erste Schritt in die relativistische Wellenmechanik getan. Der zweite Schritt besteht in der Berechnung von Strom und Ladung, welche ihrerseits die Kenntnis der adjungierten Wellengleichung voraussetzt.

Wir behaupten: Man erhält den zu L adjungierten Operator M, wenn man in L, Gl. (12), das Vorzeichen von i umkehrt, also setzt[1]):

$$M = \hbar^2 c^2 \sum_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right)^2 - E_0^2. \tag{14}$$

Zum Beweise haben wir die Gl. (1) aus Kap. I, § 7, heranzuziehen:

$$v\,L(u) - u\,M(v) = \operatorname{Div} S = \sum_\alpha \frac{\partial S_\alpha}{\partial x_\alpha}, \tag{15}$$

die als Definition von $M(v)$ anzusehen ist, und haben zu zeigen, daß sie bei der Wahl (14) von M erfüllt ist. Dabei ist es bequem, $L(u)$ in der Form (13a) zugrunde zu legen und dementsprechend $M(v)$ umzusetzen in die Form:

$$M(v) = \square v + \frac{2ie}{\hbar c}(\Phi \operatorname{Grad} v) - \frac{e^2\Phi^2 + E_0^2}{\hbar^2 c^2} v. \tag{15a}$$

---

[1]) Da x_4 und Φ_4 selbst imaginär sind, würde in dem vierten Summenterm zunächst ein negatives Vorzeichen auftreten, das aber beim Quadrieren fortfällt.

Nehmen wir nun entsprechende Terme aus $\Box u$ und $\Box v$ zusammen, so haben wir offenbar

$$(16)\qquad v\frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha^2} - u\frac{\partial^2 v}{\partial x_\alpha^2} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(v\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} - u\frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\right);$$

andrerseits, wenn wir entsprechende Terme aus dem zweiten Gliede von (13a) und (15a) zusammennehmen [das dritte Glied liefert ersichtlich keinen Beitrag zu (15)]:

$$(16\text{a})\qquad -\frac{2ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\left(v\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + u\frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\right) = -\frac{2ie}{\hbar c}\left\{\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\Phi_\alpha u v) - u v\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\alpha}\right\}.$$

Hier kann der Term mit $\partial \Phi_\alpha/\partial x_\alpha$ fortgelassen werden, weil er in der Summe über α nach (13b) doch verschwindet.

Im Ganzen erhalten wir hiernach aus (16) und (16a)

$$(17)\qquad v L(u) - u M(v) = \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(v\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} - u\frac{\partial v}{\partial x_\alpha} - \frac{2ie}{\hbar c}\Phi_\alpha u v\right).$$

Gl. (15) ist also verifiziert. Gleichzeitig ergibt sich als Bedeutung[1]) des dort eingeführten Vierervektors S:

$$(18)\qquad S_\alpha = v\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} - u\frac{\partial v}{\partial x_\alpha} - \frac{2ie}{\hbar c}\Phi_\alpha u v.$$

Genügen insbesondere u und v den Gln. $L(u) = 0$ und $M(v) = 0$, so gilt die Kontinuitäts-Gleichung

$$(19)\qquad \sum_\alpha \frac{\partial S_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0.$$

Diese gibt uns das Recht, die drei ersten Komponenten von S als Strom, die letzte als Dichte aufzufassen. Wir setzen nämlich in Übereinstimmung mit Gl. (6a) von S. 49:

$$(20)\qquad S = \frac{2im_0}{\hbar}(\vec{j},\, ic\varrho).$$

$(\vec{j}, ic\varrho)$ ist so gut wie S ein Vierervektor. Aus der Divergenz-Bedingung (19) folgt für $(\vec{j}, ic\varrho)$ die Kontinuitätsgleichung in der von der Hydrodynamik her bekannten Form

$$(21)\qquad \operatorname{div}\vec{j} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0.$$

---

[1]) Zu (18) könnte natürlich noch ein Divergenz-freier Vektor, (vom Charakter einer vierdimensionalen Rotation) hingefügt werden. Wir können davon aber im Folgenden absehen.

Um den in (20) eingeführten Proportionalitäts-Faktor zu verifizieren, berechnen wir S_4 aus (18) unter Berucksichtigung von (11a):

$$S_4 = \frac{1}{i c}\left(v \frac{\partial u}{\partial t} - u \frac{\partial v}{\partial t}\right) + \frac{2V}{\hbar c} u v. \tag{22}$$

Sind u und v stationäre Zustände mit der gleichen Energie E,

$$u = \psi e^{-i \frac{E}{\hbar} t}, \quad v = \psi^* e^{+i \frac{E}{\hbar} t},$$

so geht (22) uber in

$$S_4 = -\frac{2}{\hbar c}(E - V)\psi\psi^* = -\frac{2E_0}{\hbar c}\frac{E - V}{E_0}\psi\psi^*. \tag{22a}$$

Hier mache man den Grenzubergang

$$c \to \infty, \quad \text{also} \quad E_0 \to \infty, \quad \frac{E - V}{E_0} \to 1$$

zur nicht-relativistischen Wellenmechanik, in der die Dichte-Definition lautet $\varrho = \psi\psi^*$. Man erhält dann aus (22a)

$$S_4 \to -\frac{2 m_0}{\hbar} c \varrho.$$

Dies stimmt ersichtlich mit der in (20) enthaltenen Festlegung des Faktors von ϱ uberein. Der Vergleich von (22a) und (20) liefert nun unmittelbar:

$$\varrho = \frac{E - V}{E_0}\psi\psi^*. \tag{23}$$

Dieses Ergebnis ist aber unvereinbar mit der statistischen Grundlage der Wellenmechanik. Man denke an den Fall eines Coulombschen Abstoßungs-Potentials

$$V = \frac{a}{r}, \ a \text{ beliebig aber positiv.}$$

In der Nähe von $r = 0$ wird dann sicher $E - V < 0$ und daher auch die Dichte ϱ negativ, was der statistischen Deutung der Dichte als Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit eines materiellen Teilchens widerspricht.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die hier wiedergegebene nächstliegende relativistische Verallgemeinerung der Wellengleichung zwar mathematisch moglich, aber physikalisch unzulässig ist. Allerdings ist dieses zuerst von Dirac vertretene und dann allgemein angenommene Argument neuerdings von Pauli und Weisskopf[1]) in gewissem Sinne entkräftet worden. Diese Autoren interpretieren Gl. (23) (nach Multiplikation mit e) als Ladungsdichte, nicht als Teilchendichte. Für

[1]) W. Pauli und V. Weisskopf, Helvet. Phys. Acta 7, 709, 1935.

die Ladungsdichte ist aber das Vorkommen des $\pm$-Vorzeichens kein Einwand, da die relativistische Schrödinger-Gleichung (ebenso wie die Dirac-Gleichung) das Phänomen der „Paar-Erzeugung" (vgl. dieses Kap., § 10) enthält. Dagegen ist die Teilchendichte nach Pauli und Weisskopf, eben wegen der Paar-Erzeugung, überhaupt kein sinnvoller Begriff. Aber auch abgesehen davon, ist die relativistische Schrödinger-Gleichung physikalisch unzureichend.

Um dies zu erhärten, behandeln wir das Kepler-Problem. Da bei diesem die Voraussetzungen unter A zutreffen, gilt die einfache Gl. (6) mit $V = -Ze^2/r$. Wir schreiben sie in der Form

$$\Delta\psi + \left(A + 2\frac{B}{r} + \frac{C'}{r^2}\right)\psi = 0 \tag{24}$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{E^2 - E_0^2}{\hbar^2 c^2}, \quad B = \frac{Ze^2 E}{\hbar^2 c^2}, \quad C' = \frac{Z^2 e^4}{\hbar^2 c^2}. \tag{25}$$

Sie hat fast dieselbe Form wie die nicht-relativistische Gleichung des Kepler-Problems in Kap. II und wird daher wie diese integriert durch den Ansatz

$$\psi = R\,P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi}$$

der für R die Differentialgleichung liefert:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2R}{dr^2} + \dfrac{2}{r}\dfrac{dR}{dr} + \left(A + 2\dfrac{B}{r} + \dfrac{C}{r^2}\right)R = 0, \\ C = C' - l(l+1) = \alpha^2 Z^2 - l(l+1), \end{cases} \tag{26}$$

wo α die Feinstruktur-Konstante.

Wir wollen uns nicht damit aufhalten, die Eigenfunktionen R ausführlich zu entwickeln, sondern gehen direkt auf die Eigenwerte aus nach dem bequemen Schema von Zusatz 2. Dazu brauchen wir zunächst die zweigliedrige Differentialgleichung, die aus (26) entsteht, wenn wir setzen:

$$R = e^{-\varrho/2}\cdot v, \quad \varrho = 2\sqrt{-A}\,r,$$

vgl. die ganz entsprechende Rechnung auf S. 78, Gl. (4a) bis (7). Wir erhalten (die Striche bedeuten Differentiation nach ϱ):

$$\varrho^2 v'' + \varrho(2+\varrho)v' + \left\{\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)\varrho + C\right\}v = 0. \tag{27}$$

Der Vergleich mit (9) in Zusatz 2 ergibt als Werte der dort vorkommenden Koeffizienten:

$$\begin{cases} A_2 = 1, \quad B_2 = 0, \quad A_1 = 2, \quad B_1 = -1, \\ A_0 = C, \quad B_0 = \dfrac{B}{\sqrt{-A}} - 1. \end{cases} \tag{28}$$

Die charakteristische Gleichung für den Exponenten im Nullpunkt (wir wollen ihn γ nennen, um α fur die Feinstruktur-Konstante frei zu behalten) lautet nach Gl. (10) in Zusatz 2:

$$\gamma(\gamma-1)+2\gamma = l(l+1)-\alpha^2 Z^2.$$

Ihre Auflosung ergibt

$$(29) \qquad \begin{cases} (\gamma+\tfrac{1}{2})^2 = (l+\tfrac{1}{2})^2-\alpha^2 Z^2, \\ \gamma = \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2-\alpha^2 Z^2}-\tfrac{1}{2}. \end{cases}$$

Schließlich liefert Gl. (12) in Zusatz 2 als Bedingung für das Abbrechen der Potenz-Entwicklung (n_r statt des dortigen n geschrieben) mit Rucksicht auf (28):

$$\gamma + n_r = \frac{B}{\sqrt{-A}} - 1,$$

also wegen (29):

$$(30) \qquad \frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2-\alpha^2 Z^2} + \tfrac{1}{2}.$$

Nach (25) ist aber

$$(31) \qquad -\frac{B^2}{A} = -\alpha^2 Z^2 \frac{E^2}{E^2-E_0^2}.$$

Setzt man vorubergehend

$$(32) \qquad \beta = \frac{B}{\sqrt{-A}},$$

so hat man nach (31)

$$(32\text{a}) \qquad \frac{E^2-E_0^2}{E^2} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{\beta^2}, \quad \frac{E_0^2}{E^2} = 1+\frac{\alpha^2 Z^2}{\beta^2}.$$

Erhebt man die letzte Gleichung in die $(-\frac{1}{2})$te Potenz und setzt den Wert von β ein, so folgt

$$(33) \qquad \frac{E}{E_0} = 1+\frac{W}{m_0 c^2} = \left\{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{[n_r+\sqrt{(l+\frac{1}{2})^2-\alpha^2 Z^2}+\frac{1}{2}]^2}\right\}^{-1/2}.$$

Man erkennt die allgemeine Bauart der Feinstruktur-Formel wieder, wie sie in Bd. I, S. 278, Gl. (26), abgeleitet war. Aber es bestehen merkliche Unterschiede: Statt des fruheren $n_\varphi^2 = (l+1)^2$ steht jetzt $(l+\frac{1}{2})^2$ unter dem Wurzelzeichen; und gewissermaßen als Kompensation dafur ist $\frac{1}{2}$ außerhalb des Wurzelzeichens hinzugetreten. Diese Kompensation bewirkt, daß die unrelativistischen Balmerterme richtig herauskommen; es wird ja nach (33) in erster Näherung bei Entwicklung nach α^2

$$W = -\frac{1}{2}\frac{m_0 c^2 \alpha^2 Z^2}{n^2} = -\frac{RhZ^2}{n^2}$$

mit

$$n = n_r + l + 1, \quad R = \frac{1}{2} \frac{m_0 c^2 \alpha^2}{h} = \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3}.$$

Aber die Feinstruktur wird durch (33) falsch dargestellt. Denn wir haben in zweiter Näherung

$$W = -\frac{R h Z^2}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right\}, \tag{34}$$

statt der richtigen Formel [Bd. I, S. 282, Gl. (6a), mit etwas abgeänderter, der jetzigen angepaßten Bezeichnung]:

$$W = -\frac{R h Z^2}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1} - \frac{3}{4} \right) \right). \tag{34a}$$

Die Feinstruktur-Aufspaltung, die sich als Differenz ΔW zweier um 1 verschiedener l-Werte berechnet, wird nun nach (34) beträchtlich größer als nach (34a). Z. B. für $n = 2$, $l = 0$ und 1 nach (34)

$$\Delta \frac{n}{l + \frac{1}{2}} = 2\left(2 - \frac{2}{3}\right) = \frac{8}{3},$$

dagegen nach (34a)

$$\Delta \frac{n}{l + 1} = 2\left(1 - \frac{1}{2}\right) = 1.$$

Das Wasserstoff-Dublett erscheint also nach der neuen Formel um 8/3 gegenüber der alten, durch die Erfahrung bestätigten Formel vergrößert. Entsprechendes zeigt sich bei den höheren Termen $n = 3, 4, \ldots$ Somit ist die Unzulässigkeit der neuen Feinstruktur-Formel und zugleich der relativistischen Schrödinger-Gleichung überhaupt dargetan.

Der eigentliche Grund für dieses Versagen liegt darin, daß die relativistische Schrödinger-Gleichung dem Spin des Elektrons nicht Rechnung trägt. Sie ist daher nur auf spinfreie Partikeln anwendbar (α-Teilchen, Teilchen mit Bose-Statistik, vgl. die S. 214 genannte Arbeit von Pauli und Weisskopf). Dagegen erfordert die Theorie des Elektrons ganz neuartige mathematisch-physikalische Hilfsmittel.

§ 2

Übergang zur Dirac-Gleichung. Das magnetische und mechanische Moment des Elektrons

Der geniale Gedanke[1]) Diracs bestand darin, die relativistische Schrödinger-Gleichung zu „linearisieren". Das Vorbild dazu liefern die

[1]) Die ersten Arbeiten Diracs zur Theorie des Elektrons sind in Proc. Roy. Soc., Februar und März 1928 erschienen.

gewöhnlichen komplexen Zahlen. Man spaltet die quadratische Größe $a^2 + b^2$ unter Einführung der imaginären Einheit i in zwei lineare Faktoren auf:

$$a^2 + b^2 = (a + ib)(a - ib).$$

Dasselbe wollen wir mit der relativistischen Schrödinger-Gleichung (1.13) tun, und zwar zunächst im kräftefreien Falle $\Phi_\alpha = 0$, unter Einführung von „hyperkomplexen Einheiten“ γ, indem wir statt (1.13) schreiben:

$$\left\{\sum \gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{E_0}{\hbar c}\right\}\left\{\sum \gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = 0, \quad \alpha = 1, \cdots, 4. \tag{1}$$

Diese Gleichung ist mit (1.13) im kräftefreien Falle identisch, wenn wir die γ den folgenden Relationen unterwerfen:

$$\left.\begin{cases}\gamma_\alpha^2 = 1 \\ \gamma_\alpha \gamma_\beta + \gamma_\beta \gamma_\alpha = 0\end{cases}\right\} \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4, \ \beta \neq \alpha; \tag{2}$$

oder zusammengefaßt

$$\gamma_\alpha \gamma_\beta + \gamma_\beta \gamma_\alpha = 2\,\delta_{\alpha\beta}. \tag{2a}$$

Nach der zweiten Gl. (2) verhalten sich die γ antikommutativ

$$\gamma_\alpha \gamma_\beta = -\gamma_\beta \gamma_\alpha. \tag{2b}$$

Durch die Rechenregeln (2) sind die γ für alle unsere Zwecke hinreichend definiert. Eine spezielle Darstellung (durch vierreihige Matrizen) werden wir nicht nötig haben und brauchen darauf nur anhangweise (in Zusatz 13) einzugehen.

Jetzt können wir (1) ersetzen durch die linearisierte Gleichung:

$$\left\{\sum \gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = 0; \tag{3}$$

ihre Erfüllung hat ersichtlich die Erfüllung von (1) zur Folge. Die andere linearisierte Gleichung

$$\left\{\sum \gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = 0. \tag{3a}$$

die man aus (1) entnehmen könnte, ist mit (3) gleichwertig, weil ja die γ nach (2) nur bis auf das Vorzeichen definiert sind und weil gleichzeitiger Vorzeichenwechsel bei allen γ (3a) in (3) überführt.

Gl. (3) ist die kräftefreie Dirac-Gleichung des Elektrons. Wir kommen zur allgemeinen Dirac-Gleichung beim Vorhandensein eines äußeren elektromagnetischen Feldes Φ_α, wenn wir im Anschluß an die vollständige Gleichung (1.13) verlangen:

$$\left\{\sum \gamma_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right) + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = 0. \tag{4}$$

Diese Gleichung ist aber nicht mehr mit (1. 13) identisch, d. h. die Lösungen von (4) sind keine Lösungen der relativistischen Schrödinger-Gleichung. Vielmehr wird die letztere durch (4) in einschneidender Weise korrigiert.

Um dies einzusehen, führen wir eine für das Folgende bequeme Abkürzung ein

$$\Omega_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{i e}{\hbar c} \Phi_\alpha, \tag{5}$$

schreiben also statt (4)

$$\left\{\sum \gamma_\alpha \Omega_\alpha + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = 0. \tag{6}$$

Wir multiplizieren (6) von links mit

$$\sum \gamma_\beta \Omega_\beta - \frac{E_0}{\hbar c},$$

d. h. wir bilden

$$\left\{\sum \gamma_\beta \Omega_\beta - \frac{E_0}{\hbar c}\right\} \left\{\sum \gamma_\alpha \Omega_\alpha + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = 0,$$

oder, was dasselbe ist,

$$\left\{\sum \gamma_\beta \Omega_\beta \sum \gamma_\alpha \Omega_\alpha - \frac{E_0^2}{\hbar^2 c^2}\right\} u = 0. \tag{6a}$$

Um die Doppel-Summe nach α und β auszumultiplizieren, betrachten wir einerseits zwei Glieder vom gleichen Summations-Index $\beta = \alpha$

$$\gamma_\alpha \Omega_\alpha \cdot \gamma_\alpha \Omega_\alpha, \tag{7}$$

andererseits fassen wir die Glieder von ungleichen Summations-Indizes $\beta \neq \alpha$ zusammen:

$$\gamma_\beta \Omega_\beta \cdot \gamma_\alpha \Omega_\alpha + \gamma_\alpha \Omega_\alpha \cdot \gamma_\beta \Omega_\beta. \tag{7a}$$

Die γ sind als konstante Größen mit den Ω vertauschbar; statt (7) können wir daher auch schreiben:

$$\gamma_\alpha \gamma_\alpha \Omega_\alpha \Omega_\alpha = \Omega_\alpha^2 \quad \text{[wegen (2)]}. \tag{8}$$

Aus demselben Grund können wir statt (7a) schreiben:

$$\gamma_\beta \gamma_\alpha \Omega_\beta \Omega_\alpha + \gamma_\alpha \gamma_\beta \Omega_\alpha \Omega_\beta = \gamma_\alpha \gamma_\beta (\Omega_\alpha \Omega_\beta - \Omega_\beta \Omega_\alpha). \tag{8a}$$

Nun ist nach (5)

$$\Omega_\alpha \Omega_\beta u = \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{i e}{\hbar c} \Phi_\alpha\right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\beta} - \frac{i e}{\hbar c} \Phi_\beta\right) u$$

$$= \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} - \frac{i e}{\hbar c} \frac{\partial (\Phi_\beta u)}{\partial x_\alpha} - \frac{i e}{\hbar c} \Phi_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\beta} - \frac{e^2}{\hbar^2 c^2} \Phi_\alpha \Phi_\beta u.$$

Bilden wir in gleicher Weise $\Omega_\beta \Omega_\alpha u$, so heben sich in der Differenz je das erste und letzte Glied fort; aber die mittleren Glieder zerstören sich nur teilweise. Es bleibt nämlich

$$(9) \qquad (\Omega_\alpha \Omega_\beta - \Omega_\beta \Omega_\alpha)\, u = -\frac{i e}{\hbar c}\left(\frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta}\right) u.$$

Die Klammer rechter Hand ist die „vierdimensionale Rotation" des Vierervektors Φ. Diese hangt nach den bekannten Regeln der Elektrodynamik mit den Feldgroßen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ folgendermaßen zusammen:

$$(9\text{a}) \qquad \text{fur } \alpha, \beta = 1, 2, 3: \quad \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta} = \text{rot}_{\alpha\beta} \mathfrak{A} = \mathfrak{H}_{\alpha\beta},$$

$$(9\text{b}) \qquad \text{fur } \beta = 4, \ \alpha = 1, 2, 3: \quad \frac{\partial \Phi_4}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_4} = -i\,\mathfrak{E}_\alpha.$$

(Daß wir hier die Größen $\mathfrak{H}$ und rot mit zwei Indizes schreiben, ist durchaus sachgemäß, weil sie, im Gegensatz zu $\mathfrak{E}$, keine polaren, sondern axiale, keine Strecken- sondern Flächengroßen sind.)

Fassen wir alle Glieder zusammen, so entsteht aus (6a):

$$(10) \qquad \left(\sum_1^4 \Omega_\alpha^2 - \frac{E_0^2}{\hbar^2 c^2}\right) u = \frac{i e}{\hbar c} \sum \gamma_\alpha \gamma_\beta \mathfrak{H}_{\alpha\beta} \cdot u + \frac{e}{\hbar c} \sum \gamma_\alpha \gamma_4 \mathfrak{E}_\alpha \cdot u.$$

Die linke Seite ist nichts anderes als die (mit $\hbar^2 c^2$ dividierte) linke Seite der relativistischen Schrodinger-Gleichung (1. 13). Die rechte Seite besteht aus zweimal drei Gliedern magnetischen bzw. elektrischen Ursprungs.

Um diese Glieder ist also nach Dirac unsere fruhere relativistische Wellengleichung (1. 13) zu korrigieren. Sie treten, da sie mit u behaftet sind, in gewissem Sinne zur potentiellen Energie V hinzu. Wir erinnern z. B. an die zeitabhangige nicht-relativistische Form der Wellengleichung

$$\Delta u + \frac{2 i m}{\hbar} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{2m}{\hbar^2} V u \quad \text{[Kap. I, § 6. Gl. (9)]}.$$

Der Vergleich mit (10) zeigt, daß wir die Faktoren von u auf der rechten Seite von (10) mit $2\,m/\hbar^2$ dividieren mussen, um sie mit V vergleichbar zu machen. Wir erhalten dadurch Größen, die wir als magnetischen bzw. elektrischen Beitrag zur potentiellen Energie mit V_m bzw. V_e bezeichnen wollen:

$$(11) \qquad V_m = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{2c}\, i\,(\gamma_1 \gamma_2 \mathfrak{H}_{12} + \gamma_2 \gamma_3 \mathfrak{H}_{23} + \gamma_3 \gamma_1 \mathfrak{H}_{31}),$$

$$(12) \qquad V_e = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{2c} (-\gamma_4)(\gamma_1 \mathfrak{E}_1 + \gamma_2 \mathfrak{E}_2 + \gamma_3 \mathfrak{E}_3).$$

Wir können diese Ausdrücke vereinfachen, wenn wir mit Pauli den (hyperkomplexen, symbolischen) Vektor $\vec{\sigma}$ definieren durch seine Komponenten

(13) $$\sigma_1 = -i\gamma_2\gamma_3, \quad \sigma_2 = -i\gamma_3\gamma_1, \quad \sigma_3 = -i\gamma_1\gamma_2.$$

Wegen (2) genugen diese den Rechenregeln

(13a) $$\begin{cases} \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = 1 \\ \sigma_1\sigma_2 = -\sigma_2\sigma_1 = \gamma_1\gamma_2 = +i\sigma_3 \quad \text{usw.} \end{cases}$$

Statt (11) kann man nun schreiben

(14) $$V_m = -\frac{e}{m}\frac{h}{2c}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{H}).$$

Benutzt man ferner die Abkurzung

(15) $$\tau = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4,$$

so wird, wie man leicht auf Grund von (2) verifiziert:

(15a) $$\sigma_1\tau = -i\gamma_4\gamma_1, \quad \sigma_2\tau = -i\gamma_4\gamma_2, \quad \sigma_3\tau = -i\gamma_4\gamma_3$$

und man hat statt (12):

(16) $$V_e = -i\frac{e}{m}\frac{h}{2c}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{E})\,\tau.$$

Wie wir bald zeigen werden, ist $\vec{\sigma}$ als „Spinoperator" aufzufassen.

In (14) und (16) interessiert zunächst der Faktor

(17) $$\mu = \frac{e}{m}\frac{h}{2c}.$$

Er bedeutet nach Bd. I, S. 189, Gl. (13), die Große des Bohrschen Magnetons. Ohne daß wir etwas uber eine magnetische Achse oder ein magnetisches Moment des Elektrons vorausgesetzt haben, tritt also hier auf rein formalem Wege der charakteristische Ausdruck eines magnetischen Moments, und zwar mit dem richtigen Faktor eines ganzen Magnetons auf, wie es die Hypothese von Goudsmit-Uhlenbeck fur das Elektron verlangt. Denselben Faktor wie in der magnetischen Energie V_m haben wir auch in der elektrischen Energie V_e. Daß das magnetische Moment durch einen elektrischen Anteil zu einem relativistischen Sechservektor zu ergänzen ist, entspricht einer fruheren Forderung von J. Frenkel[1]). Auf die physikalische Bedeutung dieses elektrischen Anteils kommen wir in § 5 bei Gl. (21) zurück. Er entsteht aus der Bewegung des magnetischen Momentes; sein wellenmechanischer Mittelwert ist, nach den Vorschriften von § 5 berechnet, stets reell; in der Ruhe verschwindet er.

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. **37**, 243 (1926); **47**, 786 (1928).

Gleichzeitig sehen wir, daß der Faktor $\vec{\sigma}$ die Komponenten-Bildung des Elektronen-Momentes nach den Koordinaten-Achsen symbolisiert. Z. B. bezieht sich σ_1 auf die x-Achse, σ_2 auf die y-Achse usw., da ja σ_1 in (14) und (16) mit $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_{23}$ und $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_1$ verbunden ist. Wir werden dies unten näher ausführen.

Wir kommen zur anderen Hälfte der Hypothese von Goudsmit-Uhlenbeck, zeigen also, daß die Dirac-Gleichung automatisch nicht nur von dem magnetischen, sondern auch von dem mechanischen Moment, dem Spin oder Drall des Elektrons Rechenschaft gibt. Dabei werden wir annehmen, daß das Elektron sich wie beim Wasserstoff-Atom im Felde einer elektrischen Zentralkraft befinde, so daß die Potentiale Φ die Werte annehmen vgl. (1. 11a, b)

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0, \quad c\Phi_4 = iV(r). \tag{18}$$

Wir knüpfen an Kap. III, § 3, an und verstehen unter M, ähnlich wie dort in Gl. (18) eine räumliche Komponente des Momenten-Operators, z. B.

$$M_{12} = \frac{\hbar}{i}\left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right). \tag{19}$$

Angewandt auf $\Omega_1 = \partial/\partial x_1$ oder $\Omega_2 = \partial/\partial x_2$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} M_{12}\Omega_1 &= \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) - \frac{\partial}{\partial x_2} \\ &= \frac{i}{\hbar}\Omega_1 M_{12} - \Omega_2. \\ \frac{i}{\hbar} M_{12}\Omega_2 &= \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) + \frac{\partial}{\partial x_1} \\ &= \frac{i}{\hbar}\Omega_2 M_{12} + \Omega_1. \end{aligned}$$

Ferner gilt ersichtlich $M_{12}\Omega_3 = \Omega_3 M_{12}$ und wegen Verschwindens von $M_{12}V(r)$ auch $M_{12}\Omega_4 = \Omega_4 M_{12}$. Bezeichnen wir also abkürzend den linearen Differentialausdruck auf der linken Seite der Dirac-Gleichung (4) mit L, so haben wir:

$$M_{12}Lu - LM_{12}u = \frac{\hbar}{i}(\gamma_2\Omega_1 - \gamma_1\Omega_2)u. \tag{20}$$

Die entsprechende Gleichung der Schrödingerschen Theorie lautete unter denselben Annahmen über das Kraftfeld:

$$M_{12}Lu - LM_{12}u = 0, \tag{20a}$$

wo jetzt L die linke Seite der gewöhnlichen Schrödinger-Gleichung oder, was dasselbe ist, den klassischen Hamilton-Operator bedeutet, vgl. Kap. III,

§ 3, Gl. (24). Diese Gleichung wurde dort interpretiert als Flächensatz der Wellenmechanik. Aus unserer jetzigen Gl. (20) ist daher zu schließen:

Der Flächensatz in seiner gewöhnlichen Form, als Erhaltung des Impulsmoments, ist bei dem Dirac-Elektron trotz unserer Annahme eines zentralen Kraftfeldes nicht erfullt.

Wir können den Flächensatz aber aufrechterhalten, wenn wir den Operator M des Moments abändern in

$$N = M + \beta. \tag{21}$$

Dabei soll β eine Zahl sein von demselben hyperkomplexen Charakter wie unsere γ.

Um β zu bestimmen, bilden wir:

$$NL - LN = ML - LM + \beta L - L\beta \tag{21a}$$

und betrachten insbesondere die Komponente N_{12}. Wir haben dann mit Rucksicht auf (20)

$$N_{12}L - LN_{12} = \frac{h}{i}(\gamma_2\Omega_1 - \gamma_1\Omega_2) + \beta L - L\beta. \tag{22}$$

Sorgen wir nun durch Wahl von β dafur, daß

$$\frac{h}{i}(\gamma_2\Omega_1 - \gamma_1\Omega_2) + \beta L - L\beta = 0 \tag{23}$$

wird, so besagt Gl. (22):

$$N_{12}L = LN_{12}. \tag{24}$$

Nach der bei (20a) gebrauchten Ausdrucksweise genugt also der Momenten-Operator N dem Flachensatz. Zunachst beschäftigen wir uns mit der Bestimmung von β.

Wir schreiben (23) explizite hin, wobei das γ-freie Glied von L ersichtlich fortfällt:

$$\frac{h}{i}(\gamma_2\Omega_1 - \gamma_1\Omega_2) + \beta\sum_1^4 \gamma_\alpha\Omega_\alpha - \sum_1^4 \gamma_\alpha\Omega_\alpha\beta = 0. \tag{25}$$

Hier mussen die Koeffizienten aller vier Ω einzeln gleich Null sein. Wir erhalten also vier Bestimmungsgleichungen fur β:

$$\text{(25a)}\quad \begin{cases} \frac{h}{i}\gamma_2 + \beta\gamma_1 - \gamma_1\beta = 0, \\ -\frac{h}{i}\gamma_1 + \beta\gamma_2 - \gamma_2\beta = 0. \end{cases} \qquad \text{(25b)}\quad \begin{cases} \beta\gamma_3 - \gamma_3\beta = 0, \\ \beta\gamma_4 - \gamma_4\beta = 0. \end{cases}$$

Wir werden im fünften Paragraphen sehen, daß hieraus mit Notwendigkeit folgt:

$$\beta = \frac{1}{2}\frac{h}{i}\gamma_1\gamma_2, \tag{26}$$

Daraus ergibt sich nach (21)

$$N_{12} = M_{12} + \frac{1}{2}\,\frac{h}{i}\,\gamma_1\gamma_2,$$

oder auch, wenn wir (13) benutzen,

$$N_{12} = M_{12} + \frac{h}{2}\sigma_3. \tag{27}$$

Ebenso gilt[1])

$$N_{23} = M_{23} + \frac{h}{2}\sigma_1, \quad N_{31} = M_{31} + \frac{h}{2}\sigma_2. \tag{27a}$$

Wir gehen jetzt auf Gl. (24) zurück und wenden sie auf eine Lösung der Gl. $Lu = 0$ an. Wegen Verschwindens der linken Seite besagt sie, daß außer u auch $N_{12}u$ ein Integral von $L = 0$ ist. Daraus wollen wir, wie in Kap. III, § 3, Gl. (30) schließen[2]):

$$N_{12}u = Cu; \tag{28}$$

C ist eine Integrations-Konstante.

Wir setzen u unter Einführung von Polar-Koordinaten r, ϑ, φ und unter der üblichen Spezialisierung der Zeit-Abhängigkeit an in der Form:

$$u = R\Theta\Phi e^{\frac{-i}{h}Et} \tag{29}$$

und erinnern daran [vgl. Gl. (36) von S. 184], daß

$$M_{12}u = \frac{h}{i}\frac{\partial u}{\partial \varphi}. \tag{29a}$$

Unsere Gl. (28) besagt dann wegen (27)

$$\frac{h}{i}\frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{h}{2}\sigma_3 u = Cu. \tag{30}$$

u genügt also in φ einer linearen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten; eine solche Gleichung wird allgemein durch die Exponentialfunktion integriert. Wir sind demnach berechtigt, zu setzen

$$\Phi = e^{im\varphi}, \tag{31}$$

---

[1]) Vgl. hierzu § 6, nach Gl. (21a), wo bei Besprechung der Transformations-Eigenschaften des Spins eine Ergänzung zu den Gln. (27), (27a) gebracht werden wird.

[2]) Da bei unserer Eigenfunktion (29) Entartung vorliegt, wegen der doppelten Möglichkeit $\Phi = \begin{Bmatrix}\cos\\ \sin\end{Bmatrix} m\varphi$, ist statt Gl. (30) l. c. eigentlich Gl. (32) daselbst heranzuziehen. Die dort geforderte Linearkombination ist in unserem Falle offenbar die in Gl. (31) des Textes angeschriebene Exponentialfunktion.

wo m wegen der Eindeutigkeit und Periodizität von u ganzzahlig sein muß. Gl. (30) lautet folglich

$$\hbar\left(m + \frac{\sigma_3}{2}\right) u = C u. \tag{32}$$

Sie bestimmt zunächst den Wert der Integrations-Konstanten C. Es ist ja nach (32)

$$\left(m - \frac{C}{\hbar}\right) u = -\frac{\sigma_3}{2} u$$

und wegen $\sigma_3^2 = 1$, vgl. (13a):

$$\left(m - \frac{C}{\hbar}\right)^2 = \frac{1}{4},$$

also

$$C = \hbar\,(m \pm \tfrac{1}{2}). \tag{32a}$$

C hat die Bedeutung der Flächen-Konstanten, d. h. des Impulsmoments für die z-Achse (die Achse $\vartheta = 0$). Dieses Impulsmoment hat nicht, wie in der früheren Theorie, den Wert $m\hbar$, sondern es kommt ein Impulsmoment hinzu vom Betrage

$$\frac{\hbar}{2} \tag{33}$$

welches wir als Spin (Elektronen-Drall) zu deuten haben. Dieser Spin tritt nach (32a) zum Bahnmoment $\hbar m$ entweder additiv oder subtraktiv hinzu, er kann sich also ebensogut nach der positiven wie nach der negativen Achse einstellen. Hatten wir unser Koordinaten-System anders gelegt ($\vartheta = 0$ in die x- oder y-Achse), so würde nach (27a) σ_1 oder σ_2 an Stelle von σ_3 getreten sein. Während aber die Größe des magnetischen Moments ein volles Magneton betrug, ist das mechanische Moment nur gleich der Hälfte der quantentheoretischen Einheit $\hbar$ des Impulses.

Damit ist die Hypothese von Goudsmit-Uhlenbeck nicht nur hinsichtlich ihres magnetischen, sondern auch hinsichtlich ihres mechanischen Inhalts auf rein formalem Wege abgeleitet, wieder ohne daß wir irgendeine willkürliche Modell-Vorstellung über Struktur oder Bewegung des Elektrons zugrunde gelegt hätten.

Wir schließen einige Bemerkungen an über verschiedene bei der Dirac-Gleichung vorkommende Bezeichnungen und Benennungen.

Von Dirac sind wir insofern abgewichen, als wir die Koeffizienten γ_α in symmetrischer Weise den vier Operatoren Ω_α hinzugefügt haben, während Dirac die Zeitdifferentiation auszeichnet und mit dem Koeffizienten 1 versieht, wofür dann andrerseits das bei uns γ-freie Glied $E_0/\hbar c$ bei Dirac

einen γ-Faktor erhält. Wir stellen diese Diracsche Form[1]) der Gleichung her, wenn wir unsere Gl. (6) mit γ_4 multiplizieren und für die dann auftretenden γ-Produkte neue Bezeichnungen einführen

$$\gamma_4\gamma_1 = i\alpha_1, \quad \gamma_4\gamma_2 = i\alpha_2, \quad \gamma_4\gamma_3 = i\gamma_3, \quad \gamma_4 = \alpha_4,$$

wo die α denselben Vertauschungsrelationen (2) genügen, wie die γ. Für allgemeine Überlegungen sind die symmetrischen γ jedenfalls am geeignetsten. Wenn es für spezielle Probleme (Störungstheorie) bequem sein wird, die Zeitkoordinate auszuzeichnen, so können wir leicht zu den α oder den von Dirac in seiner ersten Arbeit, l. c., bevorzugten ϱ, σ übergehen.

Neben der eigentlichen linearisierten Dirac-Gleichung (1) werden wir auch die „iterierte" Dirac-Gleichung (10) benutzen. Ihr analytischer Vorzug besteht darin, daß die mit den γ behafteten Glieder nur auf der rechten Seite als „Spin-Korrektion" vorkommen, während die linke Seite der jeweils geltenden gewöhnlichen Schrödinger-Gleichung angeglichen werden kann, vgl. Kap. V, § 8.

Ein wichtiger Vorgänger der Dirac-Gleichung ist die Pauli-Gleichung[2]). Wie die iterierte Dirac-Gleichung ist sie von der zweiten Ordnung, auch sie enthält γ-Glieder nur als Spin-Korrektion, und zwar einfachere γ-Aggregate als die iterierte Dirac-Gleichung, wie wir an gegebener Stelle (§ 5) auseinandersetzen werden. Hier genüge es festzustellen, daß die Entdeckung der Pauli-Gleichung einen wichtigen Schritt zur Erkenntnis der wahren Natur des Elektrons, d. h. zur Dirac-Gleichung darstellt.

Schließlich wollen wir noch auf einen interessanten Zusammenhang hinweisen zwischen der Dirac-Gleichung und einer allgemeinsten Aussage der relativistischen Metrik.

Wir spalten das vierdimensionale Linienelement

$$ds^2 = \sum_{\alpha=1}^{4} dx_\alpha^2 \tag{34}$$

mittels unserer γ-Einheiten auf in

$$ds = \sum_{\alpha=1}^{4} \gamma_\alpha\, dx_\alpha \tag{35}$$

und erinnern an den Zusammenhang zwischen Linienelement und Eigenzeit:

$$ds = \pm i c\, d\tau, \quad d\tau = dt\sqrt{1-\beta^2}. \tag{36}$$

Indem wir (35) und (36) zusammenfassen und mit $d\tau$ dividieren, können wir schreiben

$$\sum_1^4 \frac{\gamma_\alpha}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx_\alpha}{dt} \mp ic = 0. \tag{37}$$

---

[1]) Vgl. z. B. Gleichung (1) in der zweiten der S. 217 zitierten Arbeiten.

[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. 43, 601 (1927).

Hier ist dx_α/dt, im Gegensatz zu $dx_\alpha/d\tau$, kein Vierervektor; vielmehr bilden die drei ersten Komponenten den dreidimensionalen Geschwindigkeits-Vektor $\vec{v}$, die vierte Komponente ist nach der Bedeutung von $x_4 = ict$ gleich ic.

Wir drücken, um den Übergang zur Wellenmechanik zu machen, $\vec{v}$ durch den kanonischen Impuls $\vec{p}$ nach (1. 7) aus:

$$\vec{v} = \frac{1}{m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right). \tag{38}$$

Eine entsprechende Gleichung gilt auch für die vierte Komponente in der Form

$$ic = \frac{i}{m}\left(\frac{E}{c} - \frac{e}{c}\varphi\right), \tag{38a}$$

da ja die Gesamt-Energie (einschließlich der Ruh-Energie E_0) gleich ist $E = mc^2 + e\varphi$. Wir schreiben die beiden vorhergehenden Gleichungen zusammenfassend:

$$\frac{dx_\alpha}{dt} = \frac{1}{m}\left(p_\alpha - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)\dots\left\{\begin{array}{l} p_\alpha = \vec{p}, \frac{iE}{c}, \\ \Phi_\alpha = \mathfrak{A}, i\varphi. \end{array}\right. \tag{38b}$$

Beim Einsetzen von (38b) in (37) vereinigt sich m mit $\sqrt{1-\beta^2}$ zu m_0 und es entsteht nach Multiplikation mit m_0:

$$\sum \gamma_\alpha\left(p_\alpha - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right) \mp i\, m_0 c = 0. \tag{39}$$

Dies ist bereits die Dirac-Gleichung in symbolischer Form, wie sie oft in der Literatur vorkommt. Offenbar entsteht unsere Gl. (6), wenn wir in (39) einsetzen

$$p_\alpha = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$$

und mit h/i durchdividieren. Wegen des doppelten Vorzeichens in (39) vergleiche man die obige Bemerkung bei den Gln. (3) und (3a).

Das Vorhergehende bedeutet gegenüber dem Anfang dieses Paragraphen im Grunde nichts Neues. Beidemal handelt es sich um die Linearisierung eines quadratischen Ausdrucks mittels der hyperkomplexen γ, hier des Linienelementes ds^2, dort der relativistischen Schrödinger-Gleichung. Wir haben die vorstehende Einkleidung des früheren Verfahrens hauptsächlich deshalb hier nachgetragen, weil beim Linienelement im zweidimensionalen Falle die entsprechende Aufspaltung

$$ds^2 = (dx + i\,dy)\,(dx - i\,dy)$$

als „Einführung der Minimal-Richtungen" seit langem bekannt ist.

§ 3

Die adjungierte Dirac-Gleichung. Der Vierervektor von Strom und Dichte

Wie bereits bei der Schrödinger-Gleichung in Kap. I, § 7, festgestellt, wird ein wellenmechanisches Problem nicht durch eine Wellengleichung bestimmt, sondern durch ein Paar von Wellengleichungen, die ursprüngliche und die zu ihr adjungierte. Dasselbe gilt im relativistischen Falle. Wir finden die zur Dirac-Gleichung Adjungierte nach der allgemeinen, zuletzt S. 212, Gl. (15) benutzten Regel, die wir jetzt, von Früherem etwas abweichend, so schreiben wollen:

$$v(\vec{L}u) - (v\overleftarrow{M})u = \operatorname{Div} S = \sum \frac{\partial S_\alpha}{\partial x_\alpha}. \tag{1}$$

Hier soll $(v\overleftarrow{M})$ andeuten, daß der zu L adjungierte Differential-Operator M nach links hin wirkt, während $(\vec{L}u)$ besagen soll, daß der durch (2. 4) gegebene Dirac-Operator

$$L = \sum \gamma_\alpha \Omega_\alpha + \frac{E_0}{\hbar c}, \quad \Omega_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha \tag{2}$$

nach rechts hin auszuüben ist, also

$$(\vec{L}u) = \sum \gamma_\alpha \vec{\Omega}_\alpha u + \frac{E_0}{\hbar c}u. \tag{3}$$

Wir überzeugen uns daraufhin leicht, daß man zu setzen hat:

$$M = \sum \Omega'_\alpha \gamma_\alpha + \frac{E_0}{\hbar c}, \quad \Omega'_\alpha = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha, \tag{4}$$

also

$$(v\overleftarrow{M}) = \sum v\overleftarrow{\Omega}'_\alpha \gamma_\alpha + v\frac{E_0}{\hbar c}. \tag{5}$$

Rechnet man nämlich mit (3) und (5) die linke Seite von (1) aus, so heben sich die Glieder mit E_0 und Φ_α gegenseitig fort und es bleibt:

$$\sum v\gamma_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\gamma_\alpha u = \sum \frac{\partial}{\partial x_\alpha} v\gamma_\alpha u.$$

Unsere Wahl (3) von M genügt also in der Tat der Forderung (1). Zugleich ist die Bedeutung von S_α gefunden[1]):

$$S_\alpha = v\gamma_\alpha u. \tag{6}$$

---

[1]) S_α ist bestimmt bis auf einen additiven divergenzfreien Zusatzvektor, der im folgenden gleich Null gesetzt werden kann und soll.

Erfüllen überdies v und u die Wellengleichungen

$$(7)\qquad (v\overleftarrow{M}) = 0 \quad \text{und} \quad (\overrightarrow{L}u) = 0,$$

so gilt für S_α die Kontinuitäts-Gleichung:

$$(8)\qquad \sum \frac{\partial S_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0.$$

Wir schließen nun genau wie in Kap. I, § 7: Integrieren wir die Kontinuitätsgleichung über den Raum der Koordinaten x_1, x_2, x_3 ($d\tau = dx_1\, dx_2\, dx_3$), so verschwinden die drei ersten Glieder der Summe (8), da sie sich auf Oberflächen-Integrale im Unendlichen reduzieren, und es bleibt:

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial x_4}\int S_4\, d\tau = 0, \\ &\int S_4\, d\tau = \text{Const, d. h. unabhängig von } t. \end{aligned}\right.$$

Das gilt für je zwei Lösungen der zueinander adjungierten Gln. (7). Insbesondere wollen wir v und u so wählen, daß sie zu dem gleichen Zustande gehören, und wollen für diesen Sonderfall die Gl. (9) verschärfen.

v muß in diesem Falle aus u in bestimmter Weise abgeleitet werden können. Wir geben hierfür die beiden folgenden Regeln: Es ist die Reihenfolge der in u vorkommenden γ-Produkte umzukehren, also zu verwandeln

$$(10\text{a})\qquad \gamma_1^a \gamma_2^b \gamma_3^c \gamma_4^d \quad \text{in} \quad \gamma_4^d \gamma_3^c \gamma_2^b \gamma_1^a;$$

außerdem ist zu ersetzen

$$(10\text{b})\qquad \gamma_1\, \gamma_2\, \gamma_3\, \gamma_4\, i \quad \text{durch} \quad -\gamma_1, -\gamma_2, -\gamma_3, -\gamma_4, -i.$$

Beide Regeln werden nahegelegt durch den Vergleich von (3) und (5). Die erste Regel entspricht der umgekehrten Reihenfolge $\gamma\, u$ gegen $v\, \gamma$ in diesen Gleichungen; die zweite ergibt sich so: Die Vorzeichenumkehr der Differentiation, die den Übergang von Ω zu Ω' charakterisiert, kann wettgemacht werden, wenn man γ_α durch $-\gamma_\alpha$ und gleichzeitig (wegen der Gliedes mit $\frac{i e}{h c}\Phi_\alpha$) $+i$ durch $-i$ ersetzt. Das gilt aber nur für $\alpha = 1, 2, 3$. Bei $\alpha = 4$ ist zu beachten, daß x_4 selbst imaginär ist, so daß hier die Vorzeichenumkehr in der Differentiation schon durch die Vertauschung von $+i$ mit $-i$ bewirkt wird, ohne daß man γ_4 in $-\gamma_4$ zu verwandeln hätte. Überdies ist zu beachten, daß auch Φ_4 imaginär, $i\,\Phi_4$ also reell ist; das mit Φ_4 behaftete zweite Glied in Ω wird also durch den Übergang von $+i$ nach $-i$ nicht berührt. Eine strengere Begründung dieser Regeln werden wir in § 5 kennenlernen.

Wir bezeichnen die in der angegebenen Weise aus u abgeleitete Lösung v mit $\bar{u}$ und setzen die mit u, $\bar{u}$ gebildete Größe S_4 ähnlich wie in (I. 7. 6) proportional der „Dichte" ϱ (Teilchendichte, Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit des Teilchens):

$$S_4 = \bar{u}\,\gamma_4\, u = \varrho\, \Gamma. \tag{11}$$

Der hier eingeführte Proportionalitäts-Faktor Γ ist aber im Gegensatz zu (I. 7. 6) keine gewöhnliche Zahl, sondern muß γ-abhängig sein, wenn anders die Dichte ϱ eine gewöhnliche Zahlengröße sein soll, was wir nach ihrer physikalischen Bedeutung verlangen wollen. Wie dieser Faktor Γ zweckmäßiger Weise zu wählen ist, werden wir erst in § 5 bei Gl. (30) besprechen. Hier konstatieren wir nur, daß wir die Konstante in (9) gleich eben dieser Größe Γ zu setzen haben. Jedenfalls gilt ja

$$\int \varrho\, d\tau = 1.$$

„Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum vorzufinden, ist gleich 1." Daraufhin folgt aus (11) durch Integration

$$\int S_4\, d\tau = \int \bar{u}\,\gamma_4\, u\, d\tau = \Gamma \int \varrho\, d\tau = \Gamma. \quad \text{w. z. b. w.} \tag{12}$$

(12) ist die Normierungs-Bedingung für die Wellenfunktion u bzw. $\bar{u}$. Diese Bedingung läßt, wie bei der Schrödinger-Gleichung, vgl. S. 50, einen Phasenwinkel unbestimmt.

Derselbe Faktor Γ tritt dann aber auch in der Definition des Stromes $\vec{\jmath}$ auf, der zum Zustande u, $\bar{u}$ gehört. Von dieser Definition verlangen wir, ebenso wie von derjenigen der Dichte ϱ, daß sie γ-frei sei und der in gewöhnlicher hydrodynamischer Form geschriebenen Kontinuitäts-Gleichung

$$\operatorname{div} \vec{\jmath} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \tag{13}$$

genüge. Letztere Gleichung muß natürlich mit der Kontinuitätsgleichung (8) übereinstimmen. Um den Vergleich durchzuführen, denken wir uns (13) mit $\Gamma/i c$ multipliziert, wodurch das Glied $\partial \varrho/\partial t$ von (13) in das Glied $\partial S_4/\partial x_4$ von (8) übergeht. Indem wir die übrigen Glieder von (13) und (8) einander gleichsetzen, erhalten wir

$$j_k \Gamma = i c S_k = i c\, \bar{u}\,\gamma_k\, u, \quad k = 1, 2, 3. \tag{13a}$$

Schließlich fassen wir noch (11) und (13a) zusammen zu

$$(\vec{\jmath}, i c \varrho)\, \Gamma = i c\,(S_1, S_2, S_3, S_4). \tag{14}$$

Es hat den Anschein, als ob die hier definierten Strom-Dichte-Größen wesensverschieden seien von den nach Schrödinger in Gl. (I, 7. 7) defi-

nierten Größen $\vec{j}, \varrho$. Daß dem nicht so ist, zeigt eine lehrreiche Umformung, die man Gordon[1]) verdankt.

Ausgehend von Gl. (6):

$$S_\beta = v\,\gamma_\beta\,u, \quad \beta = 1, 2, 3, 4$$

ersetzen wir einerseits v aus der adjungierten Gl. (5), $(v\overleftarrow{M}) = 0$:

$$v = \frac{hc}{E_0}\sum\left(\frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\gamma_\alpha + \frac{ie}{hc}\Phi_\alpha v\gamma_\alpha\right),$$

andrerseits u aus der ursprünglichen Gl. (3), $(\vec{L}u) = 0$,

$$u = \frac{hc}{E_0}\sum\left(-\gamma_\alpha\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + \frac{ie}{hc}\Phi_\alpha\gamma_\alpha u\right).$$

Dadurch entsteht einmal

$$S_\beta = \frac{hc}{E_0}\sum\frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\gamma_\alpha\gamma_\beta u + \frac{ie}{E_0}\sum\Phi_\alpha v\gamma_\alpha\gamma_\beta u,$$

das andere Mal

$$S_\beta = \frac{hc}{E_0}\sum - v\gamma_\beta\gamma_\alpha\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + \frac{ie}{E_0}\sum\Phi_\alpha v\gamma_\beta\gamma_\alpha u.$$

Die halbe Summe beider Ausdrücke gibt:

$$(15) \quad S_\beta = \frac{hc}{2E_0}\sum\left(\frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\gamma_\alpha\gamma_\beta u - v\gamma_\beta\gamma_\alpha\frac{\partial u}{\partial x_\alpha}\right) + \frac{ie}{2E_0}\sum\Phi_\alpha\,(v\gamma_\alpha\gamma_\beta u + v\gamma_\beta\gamma_\alpha u).$$

Wegen der Vertauschungs-Relationen der γ verschwinden in der zweiten Summe alle Glieder $\alpha \neq \beta$ und es bleibt allein übrig:

$$(15\text{a}) \qquad \frac{ie}{E_0}\Phi_\beta v u.$$

In der ersten Summe von (15) nehmen wir das Glied mit $\alpha = \beta$ vorweg:

$$(15\text{b}) \qquad \frac{hc}{2E_0}\left(\frac{\partial v}{\partial x_\beta}u - v\frac{\partial u}{\partial x_\beta}\right)$$

Durch Addition von (15a) und (15b) und Multiplikation mit ie [vgl. (13a)] erhalten wir in den drei ersten Komponenten $\beta = 1, 2, 3$

$$(16) \qquad ie\vec{S}' = \frac{ih}{2m_0}(\text{grad } v\cdot u - v\cdot\text{grad } u) - \frac{e}{m_0 c}\Phi v u.$$

Das ist genau die Form des Schrödingerschen Stromes, Gl. (7) von S. 49, wo u^* statt v, $\mathfrak{A}$ statt Φ geschrieben wurde und die Reihenfolge der

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **50**, 630, 1928. Vgl. auch E. Schrödinger, Berliner Akademie 1930, S. 418; 1931, S. 63.

Faktoren, die dort belanglos war, zum Teil vertauscht ist. Wir nennen diesen Teil des Stromes mit Gordon den Leitungsstrom; er ist scheinbar γ-frei (die γ stecken nur in den v und u).

Es bleiben aber noch die Glieder mit $\alpha \neq \beta$ in der ersten Summe der Gl. (15). Diese liefern, wenn wir wieder mit ic multiplizieren, den Polarisations-Strom:

$$(17)\quad i c S''_\beta = \frac{i\hbar}{2m_0}\sum{}'\left(\frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\gamma_\alpha\gamma_\beta u - v\gamma_\beta\gamma_\alpha\frac{\partial u}{\partial x_\alpha}\right) = \frac{i\hbar}{2m_0}\sum{}'\frac{\partial}{\partial x_\alpha} v\gamma_\alpha\gamma_\beta u.$$

Die letzte Umformung ist nach den Vertauschungs-Relationen korrekt, weil ja der Wert $\alpha = \beta$ ausgeschlossen ist, wie durch $'$ am Summenzeichen angedeutet wurde.

Um (17) weiter zu entwickeln, setzen wir:

$$(18)\quad \begin{cases} M_{\alpha\beta} = \dfrac{-i\hbar}{2m_0} v\gamma_\alpha\gamma_\beta u, & \alpha\beta = 1, 2, 3, \\ P_\beta = \dfrac{\hbar}{2m_0} v\gamma_4\gamma_\beta u, & \beta = 1, 2, 3 \end{cases}$$

und nennen mit Gordon M die magnetische, P die elektrische Polarisation der Volumeneinheit.

Es wird dann beispielsweise

$$i c S''_1 = + \frac{\partial M_{12}}{\partial x_2} - \frac{\partial M_{31}}{\partial x_3} + \frac{1}{c}\frac{\partial P_1}{\partial t};$$

allgemein, mit Rucksicht auf $M_{\alpha\beta} = - M_{\beta\alpha}$:

$$(19)\quad i c \vec{S}'' = \operatorname{rot}\vec{M} + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}.$$

Der Polarisationsstrom hangt in unserer bisherigen Schreibweise explizite von den γ ab und ist eine Folge des Spins. Er fehlt daher in der Schrodingerschen Theorie. Fur die physikalische Deutung des Polarisationsstromes mußten wir, ebenso wie in (14), einen Faktor Γ abspalten; dasselbe gilt von den Definitionen (18) fur M und P.

Wir haben zuletzt nur von Strom und Dichte eines Zustandes gesprochen. Wir können aber auch den aus zwei Zuständen kombinierten Strom-Dichte-Vektor S betrachten. Seine Definition ist bereits in Gl. (6) enthalten, in der v und u beliebige Lösungen von $(v\overleftarrow{M}) = 0$ und $(\overrightarrow{L}u) = 0$ sein konnten. Auch jetzt gilt die Kontinuitäts-Gleichung (8) und als Folge davon Gl. (9). Es handle sich im besonderen um zwei stationäre Zustände

$$u_n = \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}, \quad v_m = \overline{\psi}_m e^{+\frac{i}{\hbar}E_m t}.$$

Als Folge der Kontinuitäts-Gleichung haben wir nach (9)

$$\int \bar{\psi}_m \gamma_4 \psi_n \, d\tau \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} = \text{Const.} \tag{20}$$

Wie bei (9) hervorgehoben, bedeutet „Const" soviel wie Unabhängigkeit von t. Die linke Seite ist aber für $E_m \neq E_n$ abhängig von t. Damit diese Abhängigkeit herausgehoben werden kann, muß „Const" gleich Null sein. Wir kommen also unmittelbar zur Orthogonalität der Dirac-Eigenfunktionen

$$\int \bar{\psi}_m \gamma_4 \psi_n \, d\tau = 0. \tag{21}$$

Schließlich sei auf das Variationsprinzip in Zusatz 14 verwiesen, welches an die im Anfange dieses Paragraphen dargelegten Zusammenhänge zwischen u, v; L, M anknüpft.

§ 4

Die kräftefreie Bewegung als Beispiel

Wie im nicht-relativistischen Falle, Kap. I, § 2, ist die kräftefreie Bewegung des Elektrons eine ebene Welle. Wir wollen dieses mathematisch-einfachste Beispiel dazu benutzen, das Rechnen mit den γ-Einheiten in vorläufiger Weise einzuüben.

Die Differentialgleichung des Problems lautet nach (2. 3):

$$\sum_1^4 \left(\gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{E_0}{\hbar c}\right) u = 0. \tag{1}$$

Wir setzen analog zu (I. 2. 8):

$$u = \psi e^{-i\omega t}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \psi = A e^{i(\vec{k}\vec{r})}; \tag{2}$$

$\vec{k}$ ist der Fortpflanzungs-Vektor von der Dimension einer Wellenzahl. Die „Amplitude" A hängt von den γ ab, ist also im Gegensatz zu ω und k keine gewöhnliche Zahl. Einsetzen von (2) in (1) liefert nämlich ($\vec{\gamma} = \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ gesetzt):

$$\left(i(\vec{\gamma}\vec{k}) - \gamma_4 \frac{\omega}{c} + \frac{E_0}{\hbar c}\right) A = 0. \tag{3}$$

Die Bedingung für die Lösbarkeit dieser Gleichung erhält man, wenn man links mit

$$i(\vec{\gamma}\vec{k}) - \gamma_4 \frac{\omega}{c} - \frac{E_0}{\hbar c} \tag{4}$$

multipliziert. Dann fallen nämlich bei Ausführung des Produktes wegen der Relationen (2. 2) alle γ-Faktoren fort und es entsteht:

$$\left(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + \left(\frac{E_0}{\hbar c}\right)^2\right) A = \left(k^2 + \frac{E_0^2 - E^2}{\hbar^2 c^2}\right) A = 0,$$

also, da $A \neq 0$ sein soll:

$$k^2 - \frac{E^2 - E_0^2}{h^2 c^2} = 0. \tag{5}$$

Dies ist nichts anderes als der Energiesatz für die kräftefreie Bewegung. Wegen der de Broglieschen Beziehung:

$$p = h k, \tag{6}$$

geht nämlich Gl. (5) über in die Gl. (1. 4) für $V = 0$:

$$c^2 p^2 = E^2 - E_0^2. \tag{7}$$

Wir können auch umgekehrt sagen: Gl. (5) stellt die bei Gl. (I, 2. 19) geforderte Ableitung der de Broglieschen Formel (6) aus der Dirac-Gleichung dar, womit wegen der relativistischen Bedeutung von p abermals bestätigt ist, daß die bei de Broglie vorkommende Masse m nicht die Ruhmasse, sondern die relativistische Masse bedeutet.

Gl. (5) nimmt eine besonders symmetrische Form an, wenn man als Definitionen einführt

$$k_4 = \frac{i\omega}{c} = \frac{iE}{hc}, \quad k_0 = \frac{E_0}{hc}; \tag{8}$$

sie geht dann nämlich über in

$$\sum k_\alpha^2 = 0, \quad \alpha = 0, 1, \ldots, 4. \tag{8a}$$

Die Definitionen (8), insbesondere die erste derselben, werden uns auch weiterhin nützlich sein.

Nachdem wir die Lösbarkeits-Bedingung der Gl. (3) festgestellt haben, kommen wir zur Auflösung selbst, also zur Berechnung von A. Man erkennt unmittelbar, daß man A proportional dem Ausdruck (4) zu setzen hat:

$$A = \left(i (\vec{\gamma}\, \vec{k}) - \gamma_4 \frac{\omega}{c} - \frac{E_0}{hc} \right) F. \tag{9}$$

F ist der Proportionalitäts-Faktor, der noch in beliebiger Weise von den γ abhängen kann. Es ist wesentlich, daß er hinter die Klammer in (9) gesetzt wird. Dann entsteht nämlich beim Einsetzen von (9) in (3) als Produkt der beiden Klammern der verschwindende Ausdruck (5); Gl. (3) ist also erfüllt bei beliebiger Wahl von F.

Benutzen wir in (9) die Definitionen (8), so können wir symmetrischer schreiben:

$$A = (i \sum \gamma_\alpha k_\alpha - k_0) F, \quad \alpha = 1, \ldots, 4. \tag{9a}$$

Gleichzeitig ziehen sich dann auch die Exponentialfaktoren in unserer Lösung (2) in symmetrischer Weise zusammen:

$$e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}) - i\omega t} = e^{i \sum k_\alpha x_\alpha}, \quad \alpha = 1, \ldots, 4, \quad x_4 = ict$$

und (2) nimmt die endgultige Form an:

$$u = (i \sum \gamma_\alpha k_\alpha - k_0)\, F e^{i \sum k_\alpha x_\alpha}. \tag{10}$$

Die Stellung des Exponentialfaktors ist dabei willkurlich; dagegen ist die Stellung von F hinter der Klammer, wie wir sahen, notwendig.

Ebenso ubersichtlich schreibt sich nun auch die Lösung der adjungierten Dirac-Gleichung fur das kraftefreie Elektron:

$$-\sum_1^4 \frac{\partial v}{\partial x_\alpha} \gamma_\alpha + v \frac{E_0}{h c} = 0, \quad \text{vgl. (3.5)}, \tag{11}$$

nämlich in der Form:

$$v = \bar{F}\, (i \sum \gamma_\alpha k_\alpha - k_0)\, e^{-i \sum k_\alpha x_\alpha}. \tag{12}$$

Dieser Ansatz entspricht den Regeln von S. 229 und erfullt daher die Differentialgleichung (11). Man beachte dabei, daß die durch Regel (10b) von S. 229 vorgeschriebene Vorzeichenumkehr von $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ durch das davorstehende i aufgehoben wird und daß $i k_4$ ebenso wie k_0 reell ist. $\bar{F}$ bedeutet die zu F adjungierte Zahl, die vor der Klammer in (12) stehen muß. Sie entsteht nach Regel (10a) von S. 229 aus F durch Umkehr der Reihenfolge in allen γ-Produkten. (12) stellt ebenso wie (10) eine in der Wellenzahl-Richtung $\vec{k}$ fortschreitende ebene Welle dar.

Wir konnen nun aus (10) und (12) den Vierervektor „Strom-Dichte" definieren. Er wird von den Raum-Zeit-Koordinaten unabhangig und ist nach (3. 6) gegeben durch

$$S_\alpha = \bar{F} G \gamma_\alpha G F, \tag{13}$$

mit der Abkurzung

$$G = i \sum \gamma_\beta k_\beta - k_0. \tag{14}$$

Nach der in Gl. (3. 11) gestellten Forderung mussen die Verhaltnisse der S_α γ-frei werden. Dies ist in unserem besonders einfach gelagerten Falle schon durch die besondere Natur von G gewährleistet.

Wir betrachten neben G

$$G_- = -i \sum \gamma_\alpha k_\alpha - k_0 \tag{15}$$

und erhalten durch Multiplikation beider mit Rucksicht auf die Vertauschungs-Relationen der γ:

$$G G_- = G_- G = \sum_0^4 k_\alpha^2 = 0 \;[\text{wegen (8a)}]. \tag{16}$$

Wir nennen deshalb (vgl. den folgenden Paragraphen) G sowie G_- einen Nullteiler. Die Besonderheit von G und G_- zeigt sich auch, wenn wir G^2 oder G_-^2 bilden. Wir finden leicht

$$\begin{aligned} G^2 &= -\sum k_\beta^2 - 2 i k_0 \sum \gamma_\beta k_\beta + k_0^2 \\ &= -2 i k_0 \sum \gamma_\beta k_\beta + 2 k_0^2 = -2 k_0 G, \end{aligned} \tag{17a}$$

ebenso

(17 b) $$G_-^2 = -2\,k_0\,G_-.$$

Würden wir hier (17 a) durch G oder (17 b) durch G_- dividieren, so wurden wir das verkehrte Resultat erhalten

$$G = G_- = -2\,k_0.$$

„Durch einen Nullteiler darf man nicht dividieren.“

Betrachten wir nun das Produkt $\gamma_\alpha G$. Wir formen es um, indem wir γ_α nach rechts uber G schieben. Dabei ändern sich in (14) alle Vorzeichen der Summe, außer in demjenigen Gliede, wo $\beta = \alpha$ ist. Man kann daher, wie der Vergleich von (14) und (15) zeigt, schreiben

$$\gamma_\alpha G = G_-\,\gamma_\alpha + 2\,i k_\alpha,$$

mithin

$$G\,\gamma_\alpha\,G = G\,G_-\,\gamma_\alpha + 2\,i k_\alpha\,G.$$

Hier ist das erste Glied rechts gleich Null wegen (16). Infolgedessen wird nach (13)

(18) $$S_\alpha = 2\,i k_\alpha \bar{F}\,G\,F.$$

Die Komponenten unseres Vierervektors S stehen also, und zwar bei beliebiger Wahl von F, zueinander in dem γ-freien Verhaltnis $k_1 : k_2 : k_3 : k_4$.

Man kann z. B. schreiben

(19) $$S_\alpha = \frac{k_\alpha}{k_4}\,S_4, \quad \alpha = 1,\,2,\,3,$$

oder nach (3. 14):

$$\vec{\imath} = \frac{\vec{k}}{k_4}\,i\,c\,\varrho,$$

und wegen (8) und (6)

(20) $$\vec{\imath} = \vec{k}\,\frac{h\,c^2}{E}\,\varrho = \frac{\vec{k}\,h}{m}\,\varrho = \frac{\vec{p}}{m}\,\varrho,$$

also auch

(20 a) $$\vec{\imath} = \vec{v}\,\varrho.$$

Das heißt: Wir haben einen Strom von Partikeln, die mit der Dichte ϱ verteilt und mit der Geschwindigkeit $\vec{v} = \vec{p}/m$ bewegt sind.

Das einfache Resultat (18) wurde hier formal aus der besonderen Natur des Nullteilers G abgeleitet. Wir können es auch direkt aus der Differentialgleichung (1) für u und der adjungierten Gleichung (11) für v

ablesen. Diese Gleichungen liefern, wenn man die in (10) und (12) ausgedruckte Abhängigkeit von den x_α berucksichtigt:

$$\left\{\begin{aligned} (i \sum \gamma_\alpha k_\alpha + k_0)\, u &= 0, \\ v\,(i \sum \gamma_\alpha k_\alpha + k_0) &= 0. \end{aligned}\right. \tag{21}$$

Wir multiplizieren die erste Gleichung mit $v\gamma_\beta$ von **links**, die zweite mit $\gamma_\beta u$ von **rechts**. Durch Addition beider entsteht wegen der γ-Relationen

$$i k_\beta v u = -k_0 v \gamma_\beta u = -k_0 S_\beta . \tag{22}$$

Diese Gleichung besagt dasselbe wie Gl. (18), namlich das γ-freie **Verhältnis der Komponenten unseres Vierervektors** S.

Schließlich haben wir von der **Normierung** unserer Wellenfunktionen u und v zu handeln, wofur wir die Vorschrift (3. 12) gaben.

Zunächst zeigt sich, daß diese Vorschrift auf den Fall der ebenen Welle nicht ohne weiteres angewandt werden kann. Die Integration uber den unendlichen Raum wurde ja divergieren, da der Integrand konstant wird. Wir helfen uns so, daß wir die ebene Welle nicht im unendlichen Raum, sondern in einem endlichen Volumen V (z. B. Kubus) verlaufend denken. Dann wird $\int d\tau = V$ und nach (18) und (8)

$$\int S_4\, d\tau = 2 i k_4 V \bar{F} G F = -2 \frac{E V}{h c} \bar{F} G F . \tag{23}$$

Wir verlangten aber in (3. 12)

$$\int S_4\, d\tau = \Gamma . \tag{24}$$

Die Bedeutung der dort eingeführten Größe Γ ist hiernach in unserem Falle

$$\Gamma = -2 \frac{E V}{h c} \bar{F} G F . \tag{25}$$

Γ ist wegen der Willkur von F selbst in weiten Grenzen willkurlich, muß aber wegen des Vorkommens von G den Charakter eines Nullteilers haben. Für S_4 folgt aus (24)

$$S_4 = \frac{\Gamma}{V} . \tag{26}$$

Gl. (26) führt jetzt zusammen mit (3. 14) auf die unmittelbar verständliche Formel für die Dichte

$$\varrho = \frac{1}{V}$$

(ein Teilchen im Volumen V) und wegen (20a) auf die damit zusammenhängende Formel für den Strom

$$\vec{\jmath} = \frac{\vec{v}}{V} .$$

Wir fassen zusammen, was wir an unserem Beispiel gelernt haben: In die Ausdrucke der Wellenfunktionen u, v und daher auch in die Darstellung des Vierervektors S gehen die γ-Einheiten ein. In unserem Beispiel laßt sich aber von den vier Komponenten S_α ein gemeinsamer hyperkomplexer Faktor Γ abspalten, der in gewissen Grenzen willkurlich ist und daher keine physikalische Bedeutung hat. Physikalisch bedeutsam sind nur die diesen Faktor multiplizierenden reellen Großen, welche als Strom j und Dichte ϱ interpretiert werden. Derselbe Faktor Γ tritt auch in der Normierungs-Bedingung der Eigenfunktionen auf.

§ 5

Die Gruppe der hyperkomplexen Einheiten und ihre Untergruppen, Quaternionen und Biquaternionen.

Aus der gewohnlichen Einheit 1 und den vier hyperkomplexen Einheiten $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ entstehen durch Multiplikation im Ganzen

$$1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16$$

voneinander verschiedene, nicht aufeinander reduzierbare Einheiten. Wir ordnen sie so an:

$$(1) \quad \begin{cases} 1 \\ \gamma_1 \quad \gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_4 \\ \gamma_{12} \quad \gamma_{23} \quad \gamma_{31} \quad \gamma_{14} \quad \gamma_{24} \quad \gamma_{34} \\ \gamma_{123} \quad \gamma_{234} \quad \gamma_{341} \quad \gamma_{412} \\ \gamma_{1234}, \end{cases}$$

wobei z. B. γ_{12} abkurzend fur $\gamma_1 \gamma_2$ steht. Es ist klar, daß jedes andere γ-Produkt sich durch Anwendung der fundamentalen Relationen

$$(2) \qquad \gamma_\alpha^2 = 1, \quad \gamma_{\alpha\beta} = -\gamma_{\beta\alpha}$$

auf eine dieser Einheiten reduzieren laßt, eventuell bis auf den Faktor -1. Insbesondere reproduzieren sich also unsere 16 Einheiten bei gegenseitiger Multiplikation. Unsere Einheiten bilden daher eine Gruppe vom Grade 16. Die allgemeinste Zahl des „Körpers" der γ ist 16-gliedrig:

$$(3) \qquad A = a_0 + a_1 \gamma_1 + \cdots + a_{15} \gamma_{1234},$$

wobei die $a_0 \cdots a_{15}$ gewohnliche komplexe Zahlen sein sollen. Das Produkt zweier solcher Zahlen gehort demselben Zahlkörper an.

Wie man mit den Zahlen dieses Körpers rechnet, erläutern wir an der S. 223 eingeführten Größe β. Wir wissen von ihr nichts anderes, als daß

sie unserem Zahlkörper angehört und die Gln. (25a, 25b) daselbst erfüllt. Die Gln. (25b) besagen:

a) β ist vertauschbar mit γ_3 und γ_4. Ferner schließen wir aus den Gln. (25a) leicht:

b) β ist vertauschbar mit γ_{12}. Nämlich: Multiplikation der ersten Gl. (25a) von links mit γ_1, der zweiten von rechts mit γ_2 und Addition liefert $\gamma_1 \beta \gamma_1 - \gamma_2 \beta \gamma_2 = 0$, also auch $\beta \gamma_1 = \gamma_1 \gamma_2 \beta \gamma_2$ und $\beta \gamma_1 \gamma_2 = \gamma_1 \gamma_2 \beta$, was mit b) gleichbedeutend ist.

Wir setzen jetzt im Sinne von (3)

$$\beta = c_0 + c_1 \gamma_1 + \cdots + c_{15} \gamma_{1234}$$

und schließen zunächst aus a), daß alle c_k verschwinden müssen, mit Ausnahme der folgenden vier.

c) $\beta = c_0 + c\,\gamma_{12} + c' \gamma_{234} + c'' \gamma_{341}$.

Diesem Schluß liegt der Satz zugrunde, daß die Darstellung (3) eindeutig ist, daß also eine Gleichung von der Form

$$0 = a_0 + a_1 \gamma_1 + a_2 \gamma_2 + \cdots + a_{15} \gamma_{1234}$$

notwendig zur Folge hat

$$a_0 = a_1 = \cdots = a_{15} = 0$$

In der Tat wird man auf eine solche Gleichung geführt, wenn man die Vertauschbarkeit von β z. B. mit γ_3 ansetzt. Sie verlangt nämlich:

$$0 = 2 c_1 \gamma_{13} + 2 c_2 \gamma_{23} - 2 c_4 \gamma_{34} + 2 c_6 \gamma_2 - 2 c_7 \gamma_1 - 2 c_{10} \gamma_4 - 2 c_{14} \gamma_{1234} - 2 c_{15} \gamma_{412}.$$

Es müssen also alle hier auftretenden c_k verschwinden. Weitere c_k verschwinden wegen der Vertauschbarkeit von β mit γ_4 und es bleiben nur die in c) aufgeführten c_k übrig. Aus b) folgt dann aber ferner durch die gleiche Schlußweise $c' = c'' = 0$, also

d) $\beta = c_0 + c\,\gamma_{12}$.

Hier können wir noch den Term c_0 als unwesentlich fortlassen. Denn die ursprüngliche Definition von N in Gl. (2. 21) ist nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, sofern diese wie c_0 eine gewöhnliche Zahl ist. Somit können wir statt d) ebenso gut schreiben

e) $\beta = c\,\gamma_{12}$.

Die Konstante c bestimmt sich nunmehr einfach durch Einsetzen des vorstehenden Wertes von β in die erste oder zweite Gl. (2. 25a). Beide geben übereinstimmend

$$c = \frac{1}{2} \frac{h}{i},$$

womit unsere Behauptung (2. 26) bewiesen ist.

Wir fragen jetzt nach den Untergruppen der Sechzehner-Gruppe. Da ihr Grad ein Teiler von 16 sein muß, erwarten wir Untergruppen vom Grade

8, 4 oder 2,

d. h. von

8, 4 oder 2 Einheiten.

Untergruppen von 8 Einheiten erhalten wir, wenn wir eine der vier ursprunglichen γ-Einheiten weglassen und alle Kombinationen der drei ubrigen γ bilden. Oder aber: Wir behalten nur die aus einer geraden Anzahl γ-Einheiten gebildeten Produkte bei. Die so entstehenden „Achtergruppen" sind untereinander isomorph, d. h. ihre Einheiten können eindeutig aufeinander bezogen werden, derart, daß auch ihre irgendwie gebildeten Produkte einander entsprechen. Z. B. läßt sich die Untergruppe der (mit geeigneten Faktoren i versehenen) geraden Produkte jener lediglich aus den ersten drei γ gebildeten Untergruppe nach dem folgenden Schema zuordnen:

$$(4) \qquad 1 \quad i\gamma_{14} \quad i\gamma_{24} \quad i\gamma_{34} \quad \gamma_{12} \quad \gamma_{23} \quad \gamma_{31} \quad i\gamma_{1234},$$

$$(5) \qquad 1 \quad \gamma_1 \quad \gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_{12} \quad \gamma_{23} \quad \gamma_{31} \quad \gamma_{123}.$$

In der Tat: Multipliziert man irgend zwei Einheiten der oberen Zeile miteinander und andrerseits die darunter stehenden Einheiten der unteren Zeile, so steht das letztere Produkt wieder gerade unter dem ersteren Produkt.

Untergruppen von 4 Einheiten entstehen aus dem ursprunglichen Schema der 16 Einheiten, wenn wir nur solche Elemente beibehalten, die lediglich mit zweien der γ, z. B. γ_1 und γ_2 gebildet sind:

$$(6) \qquad 1, \ \gamma_1, \ \gamma_2, \ \gamma_{12},$$

oder auch, wenn wir aus dem Schema (4) der geraden Produkte alle diejenigen Einheiten streichen, die ein bestimmtes γ (z. B. γ_4) enthalten:

$$(7) \qquad 1, \ \gamma_{21}, \ \gamma_{32}, \ \gamma_{13}.$$

Mit Benutzung unseres Spin-Operators (2. 18) konnen wir hierfür auch schreiben

$$(7\,a) \qquad 1, \ -i\sigma_3, \ -i\sigma_1, \ -i\sigma_2.$$

Diese Vierergruppen sind unter sich und mit der Quaternionen-Gruppe isomorph, die in gewöhnlicher Schreibweise lautet:

$$(8) \qquad 1, \ i, \ j, \ k$$

und den Rechenregeln genügt:

$$(9) \qquad \begin{cases} i^2 = j^2 = k^2 = -1, \\ ij = -ji = k, \quad jk = -kj = i, \quad ki = -ik = j. \end{cases}$$

Ordnet man nämlich die Elemente von (7) oder (7a) den darunter stehenden Elementen von (8) zu, so sieht man, daß auch fur jene die sämtlichen Regeln (9) gelten. Um entsprechend die Isomorphie von (6) mit der Quaternionen-Gruppe in Evidenz zu setzen, schreibe man statt (6)

$$1,\ i\gamma_1,\ i\gamma_2,\ \gamma_{21}.$$

Unsere Achtergruppe von der Bauart (1) oder (5) nennt man auch Biquaternionen-Gruppe.

Untergruppen von 2 Einheiten entstehen, wenn wir außer der 1 nur eine der γ-Einheiten beibehalten, z. B. $1, i\gamma_1$ oder $1, \gamma_{12}$. Die so geschriebenen Zweier-Gruppen sind mit der Gruppe des gewohnlichen komplexen Zahlkorpers

$$1,\ i$$

isomorph.

Die Dirac-Gleichung spielt sich im vollen Korper der 16 Einheiten ab. Ihre Losungen waren daher nach Analogie von (3) in sechzehn-gliedriger Form anzusetzen

$$u = u_0 + u_1\gamma_1 + \cdots + u_{15}\gamma_{1234}. \tag{10}$$

Tragt man diesen Ansatz in die Gl. (2. 4) ein, rechnet die entstehenden γ-Produkte auf die Form (1) um und setzt den Faktor jeder einzelnen der 16 γ-Einheiten gleich Null, so erhalt man 16 simultane γ-freie Gleichungen erster Ordnung, aus denen die dem gewohnlichen komplexen Zahlbereich angehorenden Funktionen $u_0 \ldots u_{15}$ als Unbekannte zu bestimmen waren. Aber dieses Verfahren ist zu schwerfallig und muß durch sukzessive Reduktion auf weniger Gleichungen vereinfacht werden, mit dem Ziele, daß fur die physikalisch deutbaren Großen, wie Strom, Dichte usw., Ausdrucke entstehen, die nur ein γ-Aggregat enthalten (vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen).

Dagegen spielt sich die iterierte Dirac-Gleichung (2. 10) im Korper der Biquaternionen ab. In der Tat kommen in dieser Gleichung nur Produkte der γ aus der Reihe (1) vor. Die Losungen der iterierten Dirac-Gleichung konnen also achtgliedrig geschrieben werden

$$u = u_0 + u_1\gamma_{12} + \cdots + u_7\gamma_{1234}, \tag{11}$$

wo sich die $u_0, \ldots, u_7$ aus 8 simultanen Gleichungen zweiter Ordnung bestimmen. Man kann sagen: Die Integration der iterierten Dirac-Gleichung ist — gemessen an der Zahl der zu bestimmenden Funktionen — halb so schwer als die der ursprunglichen Dirac-Gleichung.

Viel weitergehend wäre die Vereinfachung, wenn es gelänge, die Integration der Dirac-Gleichung auf die Quaternionen-Gruppe zu reduzieren. Dieser Versuch führt auf die schon S. 226 genannte Pauli-Gleichung.

Wir beschränken uns auf den stationären Fall

$$u = \psi e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \psi e^{-\frac{E}{\hbar c}x_4}.$$

Die Diracsche Gl. (2. 4) geht dann über in

$$\left\{\sum_1^3 \gamma_\alpha\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right) - \gamma_4 \frac{E - V}{\hbar c} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\}\psi = 0. \tag{12}$$

Wir wollen aus dieser Gleichung γ_4 eliminieren, dazu setzen wir

$$\psi = (1 + \gamma_4)\,\psi^+ + (1 - \gamma_4)\,\psi^-. \tag{13}$$

Bedeutet wie in (12) α einen der Indizes 1, 2, 3, so ist

$$\gamma_\alpha (1 \pm \gamma_4) = (1 \mp \gamma_4)\,\gamma_\alpha; \tag{13a}$$

ferner

$$\gamma_4 (1 \pm \gamma_4) = \pm (1 \pm \gamma_4). \tag{13b}$$

Einsetzen von (13) in (12) liefert daraufhin:

$$\left\{\begin{aligned} &(1 + \gamma_4)\left\{\sum_1^3 \gamma_\alpha\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right)\psi^- - \frac{E - E_0 - V}{\hbar c}\,\psi^+\right\} \\ &+ (1 - \gamma_4)\left\{\sum_1^3 \gamma_\alpha\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right)\psi^+ + \frac{E + E_0 - V}{\hbar c}\,\psi^-\right\} = 0. \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Man multipliziere von links einmal mit $1 + \gamma_4$, das andere Mal mit $1 - \gamma_4$. Es ist

$$(1 \pm \gamma_4)^2 = 2\,(1 \pm \gamma_4), \tag{14a}$$

dagegen

$$(1 \pm \gamma_4)\,(1 \mp \gamma_4) = 0. \tag{14b}$$

Bei der genannten Multiplikation fällt also das zweite bzw. erste Glied von (14) fort. Daraus schließt man, daß die geschweiften Klammern einzeln verschwinden müssen. Man erhält also statt der einen Gl. (14) die zwei von γ_4 freien Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} &\sum_1^3 \gamma_\alpha\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right)\psi^- - \frac{E - E_0 - V}{\hbar c}\,\psi^+\Big\} = 0, \\ &\sum_1^3 \gamma_\alpha\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\alpha\right)\psi^+ + \frac{E + E_0 - V}{\hbar c}\,\psi^-\Big\} = 0. \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Wir haben auf diese Weise die Sechzehner-Gruppe durch Elimination von γ_4 zunächst auf die Gruppe der Biquaternionen [3 γ-Einheiten, vgl. (5)] reduziert. Um sie weiter auf die Quaternionen-Gruppe zu reduzieren, wollen wir ψ^- eliminieren. Wir multiplizieren dazu die zweite Gl. (15) mit

$$\frac{\hbar c}{E + E_0 - V}$$

und wenden auf sie die Operation

$$Q = \sum_1^3 \gamma_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c} \Phi_\alpha \right)$$

von links an. Setzen wir $Q\psi^-$ aus der ersten Gl. (15) ein und schreiben $\varphi = \psi^+$, so entsteht

$$Q \frac{\hbar c}{E + E_0 - V} Q \varphi + \frac{E - E_0 - V}{\hbar c} \varphi = 0. \tag{16}$$

Das erste Glied zerlegt sich in zwei Teile:

$$\mathrm{I} = \frac{\hbar c}{E + E_0 - V} Q^2 \varphi \quad \text{und} \quad \mathrm{II} = \frac{\hbar c}{(E + E_0 - V)^2} \sum_1^3 \gamma_\alpha \frac{\partial V}{\partial x_\alpha} Q \varphi.$$

I berechnet sich genau so wie S. 219 ausgeführt, (dreigliedrige Summe statt viergliedriger), und ergibt außer einem γ-freien einen Bestandteil, der die Größen $\gamma_{\alpha\beta}$ enthält, die wir wieder durch den Spinvektor (2. 13) $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ ersetzen wollen. Man findet

$$\mathrm{I} = \frac{\hbar c}{E + E_0 - V} \left\{ \sum_1^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c} \Phi_\alpha \right)^2 \varphi + \frac{e}{\hbar c} \left(\vec{\sigma} \mathfrak{H} \right) \varphi \right\}, \tag{17}$$

wobei das erste bzw. zweite Glied rechts die Terme mit $\beta = \alpha$ bzw. $\beta \neq \alpha$ zusammenfaßt. Ebenso zerlegt sich II bei entsprechender Zusammenfassung in zwei Glieder. Wir drücken Q durch den „elementaren Impuls" aus, in Gl. (1.7) $m \vec{r}$, im folgenden $\mathfrak{p}$ genannt:

$$\mathfrak{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c} \Phi_\alpha \right), \quad \alpha = 1, 2, 3; \quad Q = \frac{i}{\hbar} \sum \gamma_\alpha \mathfrak{p}_\alpha, \tag{18}$$

setzen

$$\frac{\partial V}{\partial x_\alpha} = - e \mathfrak{E}_\alpha \tag{18a}$$

und berechnen leicht:

$$\mathrm{II} = \frac{ce}{(E + E_0 - V)^2} \{ - i (\mathfrak{E}, \mathfrak{p}) \varphi + (\vec{\sigma} [\mathfrak{E}, \mathfrak{p}]) \varphi \}. \tag{19}$$

Indem wir nun (17) und (19) in (16) einsetzen und mit $\frac{\hbar}{2 m_0 c} (E + E_0 - V)$ multiplizieren, erhalten wir

$$\frac{\hbar^2}{2 m_0} \sum_1^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{ie}{\hbar c} \Phi_\alpha \right)^2 \varphi + \frac{(E - V)^2 - E_0^2}{2 E_0} \varphi \tag{20}$$

$$= - \frac{e\hbar}{2 m_0 c} (\vec{\sigma} \mathfrak{H}) \varphi - \frac{e\hbar}{2 m_0 (E + E_0 - V)} \{ (\vec{\sigma} [\mathfrak{E} \mathfrak{p}]) \varphi - i (\mathfrak{E}, \mathfrak{p}) \varphi \}.$$

Die Reduktion auf die Quaternionen-Gruppe ist hiermit erreicht. Sie kommt darin zum Ausdruck, daß in (20) nur mehr der Spin-Operator $\vec{\sigma}$ vorkommt. Die linke Seite von (20), gleich Null gesetzt, ist identisch mit der relativistischen Schrödinger-Gleichung (1. 9) im stationären Fall. Die einzelnen Glieder der rechten Seite sind dementsprechend als Spin-Korrektionen zu deuten.

Das erste Glied rechts ist uns bekannt. Der konstante Faktor ist das Magneton[1] μ [Gl. (2. 18)], das Glied selbst wird nach (2. 14) identisch mit $V_m\, \varphi$. Das zweite Glied vereinfachen wir, indem wir im Nenner V gegen E_0 vernachlässigen und $E + E_0$ gleich $2\, m_0\, c^2$ setzen. Damit machen wir den Übergang zum Standpunkt der Pauli-Gleichung, welche ausdrücklich als relativistische Korrektion erster Ordnung (nicht zu hohe Geschwindigkeiten) gedacht war. Unser zweites Glied wird dabei, wenn wir noch $\mathfrak{p} = m\,\mathfrak{v} = m_0\,\mathfrak{v}$, vgl. Anm. 1 machen:

$$\frac{1}{2}\,\mu\left(\vec{\sigma}\left[\mathfrak{E}, \frac{\mathfrak{v}}{c}\right]\right)\varphi. \tag{21}$$

Nun ist bekanntlich

$$e\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}, \mathfrak{H}\right]$$

die Kraft, die ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$ auf eine bewegte Ladung e ausübt, und

$$\mu\left[\mathfrak{E}, \frac{\mathfrak{v}}{c}\right]$$

die Kraft, die ein elektrisches Feld auf einen bewegten Magnetpol μ (hier den Dipol des Magnetons) ausübt. Mit $\vec{\sigma}$ skalar multipliziert, ergibt sie den Beitrag des elektrischen Feldes zur potentiellen Energie des bewegten Magnetons (bzw. zu seiner Hamilton-Funktion). Was schließlich den Faktor $\frac{1}{2}$ in (21) betrifft, so ist dieser mit der Thomas-Korrektion, vgl. Bd. I, S. 711, identisch. Es ist begreiflich, daß diese sich in einer konsequenten relativistischen Theorie wie der Diracschen und einer konsequenten Näherung wie der Paulischen von selbst einstellt.

Das letzte Glied in (20) lautet, in gleicher Weise angenähert und geschrieben:

$$\frac{i}{2}\,\mu\left(\mathfrak{E}, \frac{\mathfrak{v}}{c}\right)\varphi. \tag{21 a}$$

Es fehlt in der ursprünglichen Form der Pauli-Gleichung und scheint einer einfachen elektrodynamischen Deutung unzugänglich zu sein.

---

[1]) Von dem Unterschied zwischen m und m_0 können wir in der folgenden Abschätzung absehen.

Wir haben noch zu erläutern, weshalb wir oben ψ^- und nicht ψ^+ eliminiert und uns mit der Kenntnis von $\psi^+ = \varphi$ begnügt haben. Das liegt an der Größenordnung dieser beiden Teilfunktionen: Wir schreiben die Gln. (15) in den symbolischen Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ um, indem wir sie mit $\frac{\hbar}{i\,m}$ multiplizieren und

$$E - E_0 = W, \quad E + E_0 - V \sim 2\,m\,c^2$$

setzen. Dabei entsteht:

$$(22) \qquad (\vec{\gamma}\,\mathfrak{v})\,\psi^- = \frac{W - V}{i\,m\,c}\,\psi^+, \quad (\vec{\gamma}\,\mathfrak{v})\,\psi^+ = 2\,i\,c\,\psi^-.$$

Rechnen wir mit dem Symbol $\mathfrak{v}$ wie mit einer wirklichen Geschwindigkeit und setzen dimensions- und größenordnungsmäßig

$$\frac{\mathfrak{v}}{c} = \beta \lessapprox 1,$$

so besagt die zweite Gl. (22)

$$(22\,a) \qquad \psi^- \sim \beta\,\psi^+ \lessapprox \psi^+.$$

Dasselbe besagt die erste Gl. (22), wenn wir $W - V$ mit $m\,c^2/2$ vergleichen.

Von den beiden Teilfunktionen $\psi^{\pm}$ ist ψ^+ die **große**, ψ^- die **kleine**. Letztere verschwindet beim Übergang zur Schrödinger-Gleichung $\beta \to 0$. Es ist daher vernünftig, in der halb-relativistischen Näherung, die die Pauli-Gleichung bezweckt, nur $\psi^+ = \varphi$ beizubehalten.

Aus unserer Darstellung erhellt, daß Gl. (20) noch eine strenge Folge der Dirac-Gleichung ist und daß die Näherung erst bei der Vereinfachung der Spin-Korrektionen beginnt. Es ist aber klar, daß (20) ohne diese Vereinfachung zu unhandlich wird, daß sie also zu strengen relativistischen Rechnungen ungeeignet ist. Dagegen hat sich die so vereinfachte Pauli-Gleichung bei halb-relativistischen Näherungs-Rechnungen, gerade wegen der grundsätzlichen Vernachlässigung der „kleinen" Teilfunktion ψ^-, bestens bewährt. —

Wir kehren zu dem vollen Zahlkörper unserer 16 Einheiten zurück und betrachten allgemein die aus diesen Einheiten gebildeten hyperkomplexen Zahlen vom Typus (8). Wir teilen sie in zwei Klassen ein, je nachdem sie ein Reziprokes besitzen oder nicht. Die Zahlen der ersten Klasse nennen wir **Teiler**, die der zweiten **Nullteiler**. Durch die ersteren darf dividiert werden, durch die letzteren nicht. Die **Definition eines Teilers** A ist

$$A\,B = 1 \quad \text{oder} \quad B\,A = 1,$$

d. h. es soll eine Zahl B existieren, die mit A rechts- oder linksseitig multipliziert 1 ergibt. Wir schreiben auch

$$B = A^{-1}, \quad A = B^{-1}.$$

Offenbar sind unsere 16 Einheiten Teiler. Z. B. hat γ_α das Reziproke γ_α, $\gamma_{\alpha\beta}$ das Reziproke $-\gamma_{\alpha\beta}$. Das Reziproke eines Teilers ist wieder ein Teiler. Aus $AB = 1$ folgt auch

$$BA = 1.$$

Die Definition eines Nullteilers A_0 ist

$$A_0 B_0 = 0 \quad \text{oder auch} \quad B_0 A_0 = 0,$$

d. h. es soll eine Zahl B_0 existieren, die mit A_0 links- oder rechtsseitig multipliziert Null ergibt. Natürlich wird dabei vorausgesetzt $A_0 \neq 0$, $B_0 \neq 0$. Z. B. ist

$$(23) \qquad A_0 = 1 \pm \gamma_4$$

Nullteiler, wie unmittelbar aus Gl. (14b) hervorgeht. Andere Nullteiler lernten wir im vorigen Paragraphen kennen, nämlich G und G_-, Gl. (14) und (15) daselbst. Ein weiteres Paar einfacher Nullteiler ist

$$(24) \qquad A_0 = 1 \pm i\gamma_{12}.$$

Die Nullteiler sind für uns besonders wichtig, weil sie zur Reduktion der hyperkomplexen Zahlen dienen. Unter Reduktion verstehen wir die Überführung einer solchen Zahl in eine Zahl von weniger Einheiten. Wir unterscheiden verschiedene Typen von Nullteilern je nach dem Grade der durch sie herbeigeführten Reduktion. Den Reduktionsgrad nennen wir r. Es gibt Nullteiler vom Grade $r = \frac{1}{2}$, Reduktion auf die Hälfte der ursprünglichen Einheiten, und solche vom Grade $r = \frac{1}{4}$, Reduktion auf $\frac{1}{4}$. (Auch $r = \frac{3}{4}$ ist möglich, aber für uns unwesentlich.)

Die beiden Nullteiler (23) und (24) haben $r = \frac{1}{2}$. Um dies bei (23) einzusehen, schreiben wir die allgemeine Zahl A in folgender Form an:

$$(25) \quad \begin{aligned} A = a_0 &+ a_1\gamma_1 + a_2\gamma_2 + a_3\gamma_3 + a_4\gamma_{12} + a_5\gamma_{23} + a_6\gamma_{31} + a_7\gamma_{123} \\ &+ b_0\gamma_4 + b_1\gamma_{14} + b_2\gamma_{24} + b_3\gamma_{34} + b_4\gamma_{124} + b_5\gamma_{234} + b_6\gamma_{314} + b_7\gamma_{1234}. \end{aligned}$$

Dann wird, wie man sofort übersieht, wenn man die Multiplikation mit $1 + \gamma_4$ an jedem der untereinander stehenden Paare einzeln ausführt:

$$(25\text{a}) \quad A\,(1 + \gamma_4) = (c_0 + c_1\gamma_1 + c_2\gamma_2 + \cdots c_7\gamma_{123})\,(1 + \gamma_4),\; c_k = a_k + b_k.$$

Die ursprünglichen 16 Einheiten sind also durch Multiplikation mit $1 + \gamma_4$ auf 8 reduziert, nämlich auf diejenigen, in denen der Index 4 nicht vorkommt. Dasselbe gilt für den Nullteiler (24). Hier ordnen wir so an:

$$(26) \quad \begin{aligned} A = a_0 &+ a_1\gamma_1 + a_2\gamma_3 + a_3\gamma_4 + a_4\gamma_{13} + a_5\gamma_{14} + a_6\gamma_{34} + a_7\gamma_{234} \\ &+ i(b_0\gamma_{12} + b_1\gamma_2 + b_2\gamma_{312} + b_3\gamma_{412} + b_4\gamma_{23} + b_5\gamma_{24} + b_6\gamma_{3412} + b_7\gamma_{314}), \end{aligned}$$

wobei also die Faktoren der b in der zweiten Zeile aus denen der a in der ersten durch Multiplikation mit $i\gamma_{12}$ hervorgehen. Wieder hat man, wie in (25a):

$$(26\text{a})\quad A(1+i\gamma_{12}) = (c_0 + c_1\gamma_1 + c_2\gamma_3 + \cdots + c_7\gamma_{234})(1+i\gamma_{12}),$$
$$c_k = a_k + b_k.$$

Ebenfalls von diesem Typus ist der Nullteiler G (Gl. 4. 14). Um dies einzusehen, schreiben wir ihn in folgender Form:

$$(26\text{b})\qquad G = k_0(\gamma' - 1), \quad \gamma' = i\sum_1^4 \gamma_\beta \frac{k_\beta}{k_0}.$$

Aus (4. 8a) folgt dann sofort $\gamma'^2 = 1$. Infolgedessen wirkt G bei der Reduktion ebenso wie der Nullteiler (23), d. h. mit $r = \frac{1}{2}$.

Wir erhalten einen Nullteiler vom Typus $r = \frac{1}{4}$, wenn wir zwei passend gewählte Nullteiler vom Typus $r = \frac{1}{2}$ miteinander multiplizieren. „Passend gewählt" heißt dabei, daß die beiden Faktoren des Nullteilers miteinander vertauschbar und linear unabhängig sein sollen, so daß jeder von ihnen seine volle Reduktionswirkung ausüben kann. Diese Vertauschbarkeit und lineare Unabhängigkeit liegt in den folgenden beiden Beispielen (27) vor:

$$(27\text{a})\qquad (1+i\gamma_{12})(1+\gamma_4)$$

oder

$$(27\text{b})\qquad (1+i\gamma_{12})(1+i\gamma_{34}).$$

Offenbar reduziert die Multiplikation mit einem Nullteiler $r = \frac{1}{4}$ die ursprüngliche Sechzehnergruppe auf die Gruppe der Quaternionen, so wie Multiplikation mit einem Nullteiler $r = \frac{1}{2}$ auf die Gruppe der Biquaternionen führt. Z. B. entsteht bei der Anwendung von (27a) wegen des ersten Faktors aus einer sechzehngliedrigen Zahl A die achtgliedrige aus Gl. (26a). Die Multiplikation mit dem zweiten Faktor von (27a) bringt dann alle Einheiten zum Verschwinden, die γ_4 enthalten, ähnlich wie in (25a). Es bleiben also nur übrig

$$(28)\qquad 1\quad \gamma_1\quad \gamma_3,\quad \gamma_{13};$$

die hierdurch gebildete Gruppe von Zahlen ist aber in der Tat mit der Quaternionengruppe isomorph, wie oben im Anschluß an (6) gezeigt wurde.

Wir können nun die Reduktion $r = \frac{1}{4}$ zweimal anwenden, einmal von rechts und einmal von links. Dadurch reduzieren wir die Einheitenzahl auf $^1/_{16}$, d. h. wir kommen in den Bereich der gewöhnlichen komplexen Zahlen. Wir deuten das an, indem wir unter Γ_1, Γ_2 geeignete Nullteiler, unter A eine hyperkomplexe Zahl vom Charakter (3), unter a eine gewöhnliche komplexe Zahl verstehen und wegen der näheren Ausführung auf die folgenden Beispiele verweisen:

$$(29)\qquad \Gamma_2 A \Gamma_1 = \Gamma_2 a \Gamma_1 = a\Gamma', \quad \Gamma' = \Gamma_2\Gamma_1.$$

Der Faktor Γ' hängt hiernach von der Wahl der Nullteiler Γ_1, Γ_2 ab, ist aber von der Beschaffenheit der zu reduzierenden Größe A unabhängig. Reduziert man eine Reihe von Größen $A_1, A_2, \ldots$, so stehen die reduzierten Darstellungen $a_1 \Gamma'$, $a_2 \Gamma'$, ..., in dem γ-freien Verhältnis $a_1 : a_2 : \ldots$, welches man zur physikalischen Deutung der Größen $A_1, A_2, \ldots$, benutzen wird. Damit ist das allgemeine Rechenschema fur die Reduktion und physikalische Deutung beliebiger hyperkomplexer Zahlen oder Funktionen gewonnen: Man multipliziere rechts und links je mit einem Nullteiler Γ_1 und Γ_2 vom Typus $r = \frac{1}{4}$. Dadurch bringt man die fraglichen Größen auf eine vergleichbare und deutbare Form.

Es ist (aus Realitätsgründen, s. u.) vorteilhaft, Γ_1 und Γ_2 zueinander adjungiert zu wählen, also etwa zu setzen:

$$\Gamma_2 = \bar{\Gamma}, \quad \Gamma_1 = \Gamma, \tag{29a}$$

wobei dann $\Gamma' = \bar{\Gamma}\Gamma$ wird. Verfügt man im besonderen über einen selbstadjungierten Nullteiler, so hat man einfach

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 = \Gamma, \; \Gamma' = \Gamma^2. \tag{29b}$$

Dies ist der Fall bei (27a). Nach den allgemeinen Regeln (3. 10a, b) wäre hier nämlich

$$\bar{\Gamma} = (1 + \gamma_4)(1 - i\gamma_{21}):$$

dies ist aber wegen Vertauschbarkeit der beiden Faktoren (s. oben) und wegen $\gamma_{21} = -\gamma_{12}$ mit Γ identisch. Dagegen ist der Nullteiler (27b) nicht zu sich selbst adjungiert. Vielmehr hat man bei ihm nach (3. 10a, b):

$$\bar{\Gamma} = (1 - i\gamma_{34})(1 + i\gamma_{12}),$$

und dies ist, trotzdem die beiden Klammern miteinander vertauschbar sind, von (27b) verschieden.

Wir werden im folgenden den Nullteiler (27a) vorzugsweise verwenden, nachdem wir ihn „auf Eins normiert haben". Darunter verstehen wir die Forderung, [vgl. (29b)]:

$$\Gamma^2 = \Gamma' = \Gamma. \tag{29c}$$

Wir können dies leicht erreichen, wenn wir unsere Definition (27a) um einen Zahlenfaktor q abändern, also setzen

$$\Gamma = q(1 + i\gamma_{12})(1 + \gamma_4).$$

Daraus folgt

$$\Gamma^2 = q^2 (1 + i\gamma_{12})^2 (1 + \gamma_4)^2 = q^2 \cdot 2(1 + i\gamma_{12}) \cdot 2(1 + \gamma_4) = 4q^2\Gamma.$$

Unsere Forderung (29b) verlangt also:

$$4q^2 = q, \; q = \tfrac{1}{4}.$$

Infolgedessen entscheiden wir uns fur den Nullteiler

(30) $$\Gamma = \tfrac{1}{4}(1 + i\gamma_{12})(1 + \gamma_4),$$

welcher die folgenden Eigenschaften hat: Seine Faktoren sind vertauschbar; es gilt neben (30) auch

(30a) $$\Gamma = \tfrac{1}{4}(1 + \gamma_4)(1 + i\gamma_{12}),$$

Er ist selbstadjungiert; es gilt

(30b) $$\bar{\Gamma} = \Gamma.$$

Er ist auf Eins normiert; wir haben

(30c) $$\Gamma^2 = \Gamma.$$

Wir betrachten jetzt einen Ausdruck von der Gestalt

(31) $$v \Pi u.$$

u, v sei ein Paar zueinander adjungierter Wellenfunktionen, welche zum gleichen Zustand gehoren sollen. Π ein Produkt von γ-Einheiten oder auch irgendein γ-Aggregat. Wir wollen Π als selbstadjungiert voraussetzen im Sinne der Regeln (3. 10a, b). Diese Voraussetzung trifft z. B. zu bei der Dichte ϱ, wo $\Pi = \gamma_4$ ist. Ebenso bei dem Stromvektor $\vec{j}$, wo, vgl. (3. 6) und (3. 14), gilt $\Pi = ic\vec{\gamma}$. Auch das magnetische Moment des Elektrons wird durch einen selbstadjungierten Operator bestimmt, namlich durch

$$\Pi = \mu\vec{\sigma} \text{ mit } \sigma_1 = -i\gamma_{23}, \ldots,$$

so daß

$$\bar{\sigma}_1 = +i\gamma_{32} = \sigma_1,$$

vgl. (2. 13). Man beachte, daß durch unsere Forderung der Selbst-Adjunktion nachträglich der Faktor i in der Definition von σ motiviert wird, ebenso in der Definition des Stromes $\vec{j}$.

Wir reduzieren (31), indem wir links und rechts mit den Nullteilern (29a) multiplizieren:

(32) $$\bar{\Gamma} v \Pi u \Gamma = a \bar{\Gamma} \Gamma$$

und behaupten, daß das **Resultat** a **der Reduktion reell ausfällt.** In der Tat: Die linke Seite von (32) ist nach unserer Voraussetzung uber Π und (u, v) selbstadjungiert; also auch die rechte Seite. Da aber $\bar{\Gamma}\Gamma$ selbstadjungiert ist, muß es auch a sein. a muß also, als γ-freie Zahl, bei der Vertauschung von $+i$ mit $-i$ ungeändert bleiben. D. h. a **ist reell.**

Wir bestätigen dies im Falle des Dichte-Operators $\Pi = \gamma_4$; dabei wählen wir Γ gleich dem Ausdruck (30), wobei dann $\bar{\Gamma}\Gamma$ nach (30b, c) gleich Γ wird.

Wir können u zunächst in der 16gliedrigen Form (10) angeschrieben denken. Durch rechtsseitige Multiplikation mit Γ entsteht daraus vgl. (28), die viergliedrige Form

$$u\Gamma = (u_0 + u_1\gamma_1 + u_2\gamma_3 + u_3\gamma_{31})\,\Gamma. \tag{33}$$

Ebenso entsteht aus v durch linksseitige Multiplikation

$$\Gamma v = \Gamma(v_0 - v_1\gamma_1 - v_2\gamma_3 + v_3\gamma_{13}). \tag{34}$$

Hier haben wir die Vorzeichen so gewählt, daß den Regeln (3. 10a, b) betr. den Übergang zum Adjungierten genugt ist: die v_i sind dann konjugiert zu den u_i in (33).

Wir berechnen nun im Sinne von (32) mit $\Pi = \gamma_4$

$$\begin{aligned}(35)\quad (v_0 - v_1\gamma_1 - v_2\gamma_3 + v_3\gamma_{13})\,\gamma_4\,(u_0 + u_1\gamma_1 + u_2\gamma_3 + u_3\gamma_{31}),\\ = (v_0 + v_1\gamma_1 + v_2\gamma_3 + v_3\gamma_{13})\,(u_0 + u_1\gamma_1 + u_2\gamma_3 + u_3\gamma_{13}).\end{aligned}$$

In der letzten Zeile ist bereits γ_4 nach links herubergeschoben (Vorzeichen-Umkehr bei γ_1 und γ_3, nicht aber bei γ_{13}) und darauf fortgelassen, weil wir es uns mit dem Faktor $1 + \gamma_4$ von Γ vereinigt denken können. Bei der weiteren Ausführung der rechten Seite von (35) entstehen Glieder mit γ_1, γ_3 und γ_{13}, die aber nach beiderseitiger Multiplikation mit Γ fortfallen [man vergleiche zum Beweis etwa das spätere Beispiel in Gl. (43a, b)]. Es bleibt also nur der γ-freie Term ubrig, der aus den Quadraten $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = -\gamma_{13}^2 = 1$ entsteht. Wir nennen ihn a_ϱ (der zur Dichte ϱ gehörige reduzierte Anteil) und haben

$$(36)\qquad \begin{cases} \varrho = a_\varrho\,\Gamma^2 = a_\varrho\,\Gamma,\\ a_\varrho = v_0u_0 + v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3.\end{cases}$$

Dieser Ausdruck ist nicht nur reell, sondern auch positiv definit (genauer gesagt „semidefinit", d. h. $\geqq 0$) wegen $v_i = u_i^*$. (36) erweist sich als naturgemäße Erweiterung der Dichte-Definition in der nicht-relativistischen Schrödinger-Theorie $\varrho = u^* u$ und unterscheidet sich von der Dichte-Definition der relativistischen Schrödinger-Gleichung (1.23) durch ihren definiten Charakter. In der ursprunglichen Diracschen Darstellung wurde der definite Charakter und die viergliedrige Form (36) der Dichte geradezu als Postulat an die Spitze gestellt. Wir bemerken noch, daß die mehrfach genannten Regeln (10a, b), die wir in § 3 als plausible Verabredung eingefuhrt hatten, durch unseren Nachweis des positiven Charakters von (36) nachträglich begründet werden.

Bei anderen selbst-adjungierten Operatoren Π bleibt zwar die **Realität** des Reduktions-Ergebnisses, nicht aber im allgemeinen der **positive Charakter** erhalten. Wir zeigen dies für den Operator des Stromes $\Pi = ic\vec{\gamma}$. Um die x-**Komponente** j_1 **des Stromes** zu berechnen, hat man in der

ersten Zeile von (35) γ_4 durch γ_1 zu ersetzen. Vereinigt man nun γ_1 mit dem davorstehenden Faktor, so ändert sich dieser ab in

$$-v_1 + v_0\gamma_1 - v_3\gamma_1 + v_2\gamma_{13}.$$

In der zweiten Zeile von (35) hat man also zu ersetzen

$$v_0,\ v_1,\ v_2,\ v_3 \quad \text{bzw. durch} \quad -v_1,\ v_0,\ -v_3,\ v_2.$$

Außerdem hat man den Faktor ic hinzuzufügen. Man erhält daher statt (36)

$$(37) \qquad \begin{cases} j_1 = ica_1\Gamma, \\ a_1 = (v_0u_1 - v_1u_0) + (v_2u_3 - v_3u_2). \end{cases}$$

Die zusammengeklammerten Binome in a_1 sind rein imaginär, wegen $v_i = u_i^*$; j_1 wird also reell, abgesehen vom Reduktionsfaktor Γ.

Zur Berechnung der y-Komponente j_2 des Stromes hat man in (35) γ_4 durch γ_2 zu ersetzen, wofür man bequemer $i\gamma_{12}\cdot i\gamma_1$ setzt. Man schiebe $i\gamma_{12}$ über den davorstehenden Faktor hinüber, wobei sich die Vorzeichen der v_i teilweise ändern, und nehme $i\gamma_{12}$ in den Faktor $1+i\gamma_{12}$ von Γ auf. Die weitere Rechnung geht dann wie bei der x-Komponente und liefert

$$(38) \qquad \begin{cases} j_2 = -ca_2\Gamma, \\ a_2 = (v_0u_1 + v_1u_0) + (v_2u_3 + v_3u_2). \end{cases}$$

Die zusammengeklammerten Glieder in a_2 sind reell, wegen $v_i = u_i^*$, ebenso j_2, abgesehen von dem Γ-Faktor.

Bei der z-Komponente j_3 verläuft die Rechnung ebenso wie bei der x-Komponente unter Vertauschung von γ_1 mit γ_3 und liefert

$$(39) \qquad \begin{cases} j_3 = ica_3\Gamma, \\ a_3 = (v_0u_2 - v_2u_0) - (v_1u_3 - v_3u_1). \end{cases}$$

Die eingeklammerten Glieder sind wie bei der x-Komponente rein imaginär, j_3 wird also, vom Γ-Faktor abgesehen, reell.

Die Form der so gewonnenen reellen Ausdrücke (37), (38), (39) hängt noch von der Wahl des Nullteilers Γ ab; bei anderer Wahl von Γ treten die u_i, v_i in anderer Weise zu reellen bzw. rein imaginären Aggregaten zusammen. Dagegen ist der Ausdruck (36) für die Dichte von der Wahl des Nullteilers unabhängig. Daß die Strom-Komponenten nicht definit zu sein brauchen, ist aus dem Aufbau der Ausdrücke (37), (38), (39) ersichtlich.

Unsere hyperkomplexen γ-Einheiten heißen in der mathematischen Literatur Cliffordsche Zahlen. In der Tat hat sie der geniale, früh verstorbene Engländer Clifford[1]) in allgemeinerer Form (n statt 4 Einheiten) für geometrisch-algebraische Zwecke schon 1878 eingeführt und gruppentheoretisch untersucht. Für das Studium der Dirac-Gleichung sind unsere

[1]) W. K. Clifford im Jahre 1878, vgl. Enc. d. Math. Wiss., Bd. I (Art. Study), S. 165 und 180.

Einheiten zuerst von Temple[1]) und Eddington[2]) verwendet worden. Das oben geschilderte Reduktionsverfahren mittels geeigneter Nullteiler hat Sauter[3]) ausgebaut und erfolgreich auf mannigfache Probleme der relativistischen Wellenmechanik angewandt. Eine systematisch vertiefte Begründung des Sauterschen Verfahrens liefert eine Abhandlung von Franz[4]).

Dagegen bedienen sich Dirac selbst und die meisten seiner Nachfolger[5]) des scheinbar ganz anders gearteten Matrizen-Kalkuls. Wir kennen die Matrizen-Methode aus Kap. III, § 5. Dort handelte es sich aber um unendliche Matrizen als Ersatz für die kontinuierlichen Variabeln der Schrödinger-Gleichung. Jetzt handelt es sich um Matrizen von vier Reihen und vier Spalten zur Darstellung der diskreten Spin-Möglichkeiten. Auch bei diesen wird die Multiplikation zweier Matrizen durch das Schema der Determinanten-Multiplikation (III. 5. 3) erklärt. Man kann nun in mannigfacher Weise vier vierreihige und vierspaltige Matrizen so wählen, daß sie unseren Multiplikations-Regeln (2. 2) genügen und erhält auf diese Weise eine allerdings unnötig spezialisierte und etwas unübersichtliche, aber konkrete Darstellung unserer vier abstrakten γ-Größen. Auch die γ-Produkte werden dann vierreihige Matrizen. Wir werden in Zusatz 13 solche Darstellungs-Möglichkeiten aufbauen, die nur aus den Zahlen $0, \pm 1, \pm i$ gebildet sind. Dadurch, daß in ihnen die meisten Stellen von Nullen besetzt sind, wird das Multiplizieren solcher Matrizen nicht zu schwierig. Es erfordert aber mehr Aufmerksamkeit und beansprucht das Gedächtnis viel mehr als unser allgemeines γ-Verfahren. Besonders einfach wird, vgl. am Ende von Zusatz 13, die Matrix-Darstellung der Nullteiler: Ein Nullteiler mit $r = \frac{1}{2}$ kann durch eine Matrix dargestellt werden, welche nur an zwei Stellen von 0 verschiedene Elemente besitzt, ein Nullteiler mit $r = \frac{1}{4}$ durch eine solche, die nur ein von 0 verschiedenes Element aufweist.

Man kann sich nun auch die Wellenfunktionen u, v durch 4×4-reihige Matrizen dargestellt denken. Sie bestehen aus zunächst 16 im allgemeinen nicht verschwindenden Teilfunktionen, die den Koeffizienten $u_0 \ldots u_{15}$ usw. in unserer hyperkomplexen Darstellung entsprechen. Multipliziert man aber dieses allgemeine Matrix-Schema der u rechtsseitig mit einem Nullteiler $r = \frac{1}{4}$, so verschwinden alle Elemente von u bis auf diejenigen einer Spalte (bei linksseitiger Multiplikation bis auf diejenigen einer Reihe). Man reduziert

[1]) G. Temple, Proc. R. Soc. **127**, 339 und 349 (1930).

[2]) A. S. Eddington, Proc. R. Soc. **121** (1928) u. ff.

[3]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803 (1930) und **64**, 295 (1930).

[4]) W. Franz, Münchener Akademie, November 1935.

[5]) Vgl. z. B. das schöne Buch von L. de Broglie, L'Electron magnétique, Paris 1934 bei Hermann & Cie.

dadurch die 16 Funktionen $u_0 \ldots u_{15}$ auf 4 Funktionen $u_1 \ldots u_4$. Mit diesen 4 Funktionen rechnet man in der üblichen Darstellung der Dirac-Theorie. Man kann, ebenso wie u, auch den Diracschen Differential-Ausdruck $\vec{L}u$ (oder den adjungierten $v\overleftarrow{M}$) mit einem Nullteiler $r = \frac{1}{4}$ reduzieren. Dadurch erhält man ebenfalls eine Matrix von nur vier Elementen. Man spricht daher in der üblichen Darstellung von 4 Dirac-Gleichungen, denen die vier Funktionen $u_1 \ldots u_4$ (bzw. $v_1 \ldots v_4$) zu genügen haben. Dies wird für den Spezialfall des Kepler-Problems in § 8 ausgeführt werden. Von unserem Standpunkte aus ist diese Ausdrucksweise reichlich speziell. Der allgemeine Sachverhalt kommt besser zum Ausdruck, wenn man mit einer γ-abhängigen Differentialgleichung und einer solchen Wellenfunktion rechnet.

Anhang: Zur reduzierten Darstellung der ebenen Welle

Wir wollen unser Reduktions-Verfahren zunächst an der im vorigen Paragraphen noch nicht zu Ende geführten Normierung der ebenen Welle ausprobieren. Es handelte sich darum, die Gl. (4.25) zu erfüllen. Wir wählen für das dortige Γ unseren Nullteiler aus Gl. (30) und setzen versuchsweise an:

$$F = \overline{F} = N\,\Gamma, \tag{40}$$

wo N ein reeller, sogleich zu bestimmender Normierungsfaktor ist. Dann geht die genannte Gleichung über in

$$-2\,\frac{E\,V}{h\,c}\,N^2\,\Gamma G \Gamma = \Gamma. \tag{41}$$

Hier müssen wir das Aggregat

$$\Gamma G \Gamma = \tfrac{1}{4}\,(1 + i\,\gamma_{12})\,(1 + \gamma_4)\,\{i\textstyle\sum\gamma_\alpha k_\alpha - k_0\}\,\tfrac{1}{4}\,(1 + i\,\gamma_{12})(1 + \gamma_4) \tag{42}$$

wirklich ausreduzieren.

Wir sehen sofort: Die Summenterme mit $\alpha = 1, 2$ und 3 fallen heraus. Man hat z. B. beim Überschieben des linken Faktors $1 + i\gamma_{12}$ nach rechts:

$$(1 + i\,\gamma_{12})\,\gamma_1 = \gamma_1\,(1 - i\,\gamma_{12}) \tag{43a}$$

und beim Ausmultiplizieren mit dem rechts daneben stehenden Faktor $1 + i\gamma_{12}$:

$$(1 - i\,\gamma_{12})\,(1 + i\,\gamma_{12}) = 0. \tag{43b}$$

Ebenso fallen die Terme mit γ_2 und γ_3 fort (um letzteres zu zeigen, hat man $1 + \gamma_4$ statt $1 + i\,\gamma_{12}$ überzuschieben). Es bleiben also von G nur die Terme übrig:

$$i\,\gamma_4 k_4 - k_0.$$

Wir können diese vereinfachen zu

$$i k_4 - k_0,$$

weil $(1+\gamma_4)\gamma_4 = 1+\gamma_4$. Mithin wird schließlich:

$$\Gamma G \Gamma = (ik_4 - k_0)\Gamma^2 = (ik_4 - k_0)\Gamma. \tag{44}$$

Wir haben an diesem Beispiel im einzelnen gesehen, wie das Zusammenwirken der links- und rechtsseitigen Nullteiler $r = \frac{1}{4}$ im Sinne der Gl. (28) die hyperkomplexe Zahl G auf eine gewöhnliche Zahl $a = ik_4 - k_0$ reduziert. Setzen wir jetzt (44) in (41) ein und benutzen fur k_4 und k_0 ihre Werte aus (4. 8), so ergibt sich als Normierungs-Bedingung:

$$-2\frac{EV}{\hbar c}N^2\left(\frac{-E-E_0}{\hbar c}\right)\Gamma = \Gamma.$$

Wir genügen dieser Bedingung indem wir setzen:

$$N = \frac{\hbar c}{\sqrt{2VE(E+E_0)}} \tag{44a}$$

und haben nach (40):

$$F = \overline{F} = \frac{\hbar c \Gamma}{\sqrt{2VE(E+E_0)}}, \qquad \Gamma = \frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12}). \tag{44b}$$

Jetzt erst sind die Wellenfunktionen u (4. 10) und v (4. 12) in bestimmter Weise normiert. Ihre explizite Darstellung wird:

$$\left\{\begin{aligned} u &= \frac{\hbar c}{\sqrt{2VE(E+E_0)}}(i\sum \gamma_\alpha k_\alpha - k_5)\, e^{i\sum k_\alpha x_\alpha}\frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12}),\\ v &= \frac{\hbar c}{\sqrt{2VE(E+E_0)}}\frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12})(i\sum \gamma_\alpha k_\alpha - k_5)\, e^{-i\sum k_\alpha x_\alpha}.\end{aligned}\right. \tag{45}$$

Wir wollen uns überlegen, inwiefern die Form dieser Eigenfunktionen von dem gewählten Nullteiler Γ abhängt. Der allgemeinste Nullteiler, den wir zur Reduktion von u benutzen können, entsteht offenbar aus (30) durch Multiplikation mit einer beliebigen hyperkomplexen Zahl A vom Typus (3), so daß wir zu betrachten haben [man braucht von dem Ausdruck (45) für u nur die γ-haltigen Faktoren G und Γ hinzuschreiben]:

$$G(a_0 + a_1\gamma_1 + \cdots + a_{15}\gamma_{1234})\Gamma.$$

Wir wissen, daß G und Γ Nullteiler vom Reduktionsgrad $r = \frac{1}{2}$ [vgl. (26 b)] bzw. $r = \frac{1}{4}$ sind. Sie reduzieren also die 16 Parameter a auf

$$\frac{16}{2\cdot 4} = 2$$

Parameter. Von diesen wird noch einer durch die Normierungs-Bedingung absorbiert. Es bleibt also eine einparametrige Schar von Lösungen übrig. Mit anderen Worten: Außer unserer Lösung (45) gibt es eine andere, linear davon unabhängige. Das Verhältnis der multiplikativen Konstanten, die man beiden Lösungen bei ihrer Superposition hinzufügen kann, entspricht dem noch verfügbaren Para-

meter der Schar. Wir finden die fragliche zweite Lösung, wenn wir in beiden Zeilen von (45) statt $1+\gamma_4$ schreiben: $i\gamma_{13}(1+\gamma_4)$. Die so entstehende zweite Lösung ist ebenfalls normiert und zugleich, wie man leicht nachrechnet, zu (45) orthogonal.

Wir unterscheiden diese beiden Lösungen der kräftefreien Dirac-Gleichung durch den unteren Index $\lambda = 1, 2$, schreiben also u_λ, v_λ statt des früheren u, v, ferner Γ_λ, $\overline{\Gamma}_\lambda$ statt des früheren GF, $\overline{F}G$ in (4.10), (4.12)

$$u_\lambda = \Gamma_\lambda e^{i\sum k_\alpha x_\alpha}, \quad v_\lambda = \overline{\Gamma}_\lambda e^{-i\sum k_\alpha x_\alpha} \tag{46}$$

und betonen: Die Koordinaten-Abhängigkeit ist in den beiden durch λ spezifizierten Zuständen dieselbe; der Unterschied liegt nur in dem Γ-Faktor, das ist, wie wir später (§ 12) sehen werden, in der Spin-Abhängigkeit.

Wegen Normierung und Orthogonalität der u_λ, v_λ haben wir für die Γ_λ

$$\overline{\Gamma}_{\lambda'}, \gamma_4 \Gamma_\lambda = \delta_{\lambda'\lambda}\Gamma. \tag{47}$$

Gl. (4.22) liefert daraufhin für den Index $\beta = 4$:

$$i k_4 \overline{\Gamma}_{\lambda'} \Gamma_\lambda = -k_0 \overline{\Gamma}_{\lambda'} \gamma_4 \Gamma_\lambda = -k_0 \delta_{\lambda'\lambda}\Gamma,$$

also, wenn man die Bedeutung von $k_4 = iE/\hbar c$ und $k_0 = E_0/\hbar c$, Gl. (4.8), berücksichtigt

$$\overline{\Gamma}_{\lambda'} \Gamma_\lambda = \frac{E_0}{E}\delta_{\lambda'\lambda}\Gamma. \tag{48}$$

Gleichzeitig folgt aus (4.22) für $\beta = 1, 2, 3$

$$i\vec{k}\,\overline{\Gamma}_{\lambda'}\Gamma_\lambda = -k_0 \overline{\Gamma}_{\lambda'}\vec{\gamma}\,\Gamma_\lambda = -\frac{E_0}{\hbar c}\overline{\Gamma}_{\lambda'}\vec{\gamma}\,\Gamma_\lambda,$$

also auch, mit Rücksicht auf (48):

$$\overline{\Gamma}_{\lambda'}\vec{\gamma}\,\Gamma_\lambda = -i\frac{\hbar \vec{k} c}{E}\delta_{\lambda'\lambda}\Gamma = -i\frac{\mathfrak{v}}{c}\delta_{\lambda'\lambda}\Gamma; \tag{49}$$

bei der letzten Umformung wurde der Impuls $\hbar\vec{k}$ durch $m\mathfrak{v}$ und E durch mc^2 ersetzt.

Die Gln. (47), (48), (49) zeigen, wie sich die Einheiten $1, \gamma_1, \ldots, \gamma_4$ unter der beiderseitigen Einwirkung der Faktoren $\overline{\Gamma}_\lambda$, Γ_λ reduzieren. Wir können nun fragen, ob sich auch die höheren γ-Produkte, z. B.

$$\Pi = \gamma_{12}, \ldots, \gamma_{123}, \ldots, \gamma_{1234},$$

in ähnlicher Weise reduzieren lassen. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall. Es gilt aber der für Späteres wichtige Satz:

$$\sum_\lambda^{1,2} \overline{\Gamma}_\lambda \Pi \Gamma_\lambda = 0; \tag{50}$$

in Worten: Der reduzierte Wert aller höheren γ-Produkte verschwindet in der Summe über die beiden Spin-Orientierungen $\lambda = 1, 2$.

Wir deuten den Beweis an: Zunächst ist es bequem, eine der Koordinaten, z. B. die z-Achse, in die Fortpflanzungs-Richtung $\vec{k}$ der ebenen Welle zu legen. Dann wird die Dirac-Gleichung wegen $k_1 = k_2 = 0$ von γ_1, γ_2 frei und ist somit gegen einen Vorzeichenwechsel von γ_1 oder γ_2 invariant. Auch der auf der linken Seite von (50) stehende Ausdruck ist invariant gegen einen Vorzeichenwechsel z. B. von γ_1, da die durch spezielle Wahl von Γ_λ etwa bedingte Vorzugsrichtung des Spins in der symmetrischen Summe über $\lambda = 1, 2$ fortfällt. Wir schließen also:

$$\sum_\lambda^{1,2} \overline{\Gamma}_\lambda \Pi \Gamma_\lambda = \sum_\lambda^{1,2} \overline{\Gamma}_\lambda \Pi' \Gamma_\lambda, \tag{51}$$

wo Π' aus Π durch Vorzeichenwechsel von γ_1 bei ungeändertem $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ hervorgehen möge. Enthält nun Π den Faktor γ_1, so wird $\Pi' = -\Pi$ und man schließt aus (51) unmittelbar auf (50). Ebenso wenn Π' den Faktor γ_2 enthält und wir den Vorzeichenwechsel in γ_2 vornehmen bei ungeändertem $\gamma_1 \gamma_3 \gamma_4$. [Nebenbei bemerkt: Unsere Schlußweise erstreckt sich auch auf die Sonderfälle $\Pi = \gamma_1$ und $\Pi = \gamma_2$ und steht dann mit Gl. (49) nicht in Widerspruch, weil ja bei unserer Auszeichnung der z-Achse die x- und y-Komponente von $\vec{k}$ verschwindet.]

Hiernach ist Gl. (50) bewiesen für alle Produkte Π, die entweder γ_1 oder γ_2 als Faktor enthalten, d. h. für alle möglichen Π mit Ausnahme des Produktes $\Pi = \gamma_{34}$. Für dieses letztere Produkt versagt unsere Schlußweise, weil γ_3 und γ_4 in der Dirac-Gleichung vorkommen und daher diese Gleichung sowie die aus ihr folgende Wahl von Γ_λ nicht invariant sind gegenüber einem Vorzeichen-Wechsel in γ_3 oder γ_4. Gerade in diesem Falle gilt aber als Verschärfung von (50) bereits für das einzelne λ die Gleichung

$$\overline{\Gamma}_\lambda \gamma_{34} \Gamma_\lambda = 0. \tag{52}$$

Man beweist sie aus den zueinander adjungierten Dirac-Gleichungen[1])

$$\begin{aligned} (i\gamma_3 k + i\gamma_4 k_4 + k_0)\Gamma_\lambda &= 0, \\ \overline{\Gamma}_\lambda (i\gamma_3 k + i\gamma_4 k_4 + k_0) &= 0, \end{aligned}$$

indem man die erste von links mit $\overline{\Gamma}_\lambda \gamma_4$, die zweite von rechts mit $\gamma_4 \Gamma_\lambda$ multipliziert und die eine von der anderen subtrahiert.

---

[1]) Man gehe etwa auf die Form (4. 21) zurück, lasse die Koordinaten-abhängigen Bestandteile von u und v fort und spezialisiere auf unseren Fall $k_1 = k_2 = 0$.

§ 6

Invarianz gegenüber Lorentz-Transformationen

Es war das ausdrückliche Ziel der Diracschen Theorie, die Wellenmechanik relativistisch invariant zu machen. Wir wollen jetzt zeigen, daß dieses Ziel erreicht ist.

Wir schreiben die Dirac-Gleichung im Anschluß an (2. 39), S. 227, abgekurzt folgendermaßen:

$$\{\gamma_\alpha p_\alpha + p_0\} u = 0. \tag{1}$$

Zur Erläuterung diene folgendes:

1. Wir haben die Summations-Vorschrift für den Index α fortgelassen, indem wir uns die von Einstein eingeführte allgemeine Regel zunutze machen: Doppeltes Vorkommen eines Index verlangt Summation über diesen Index, und zwar hier Summation von $\alpha = 1$ bis $\alpha = 4$. Dieselbe Regel gilt für alle folgenden Gleichungen dieses Paragraphen.

2. Ferner haben wir die in (2. 38b) vorkommende Größe

$$p_\alpha - \frac{e}{c} \Phi_\alpha \quad (\text{„elementarer Impuls“}) \tag{2}$$

einfach ersetzt durch

$$p_\alpha = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \quad (\text{„kanonischer Impuls“}). \tag{3}$$

Beide Größen verhalten sich nämlich bei Koordinaten-Transformationen gleich: das Viererpotential $\Phi_\alpha = (\mathfrak{A}, i\varphi)$ ist ein Vierervektor, gerade so wie p_α. Infolgedessen ist die abgekürzte Schreibweise p_α statt (2) für unsere Transformations-Zwecke erlaubt[1]).

3. Schließlich haben wir p_0 für das in (2. 39) vorkommende Produkt $\pm i m_0 c$ geschrieben: p_0 ist im Gegensatz zu p_α eine Invariante.

Gl. (1) gilt in dem ursprünglichen Koordinaten-System

$$x_\alpha = x_1, \; x_2, \; x_3, \; x_4 = i c t.$$

Wir führen durch orthogonale Transformation ein zweites System ein:

$$x'_\beta = a_{\beta\alpha} x_\alpha. \tag{4}$$

Dies ist eine allgemeine Lorentz-Transformation. Ihre Koeffizienten $a_{\beta\alpha}$ genügen den vierdimensionalen Orthogonalitäts-Bedingungen ($\delta_{\beta\gamma}$ ist das bekannte Symbol 1, 0):

$$a_{\beta\alpha} a_{\gamma\alpha} = a_{\alpha\beta} a_{\alpha\gamma} = \delta_{\beta\gamma}. \tag{5}$$

[1]) Statt p_α hätten wir auch die frühere Abkürzung Ω_α, Gl. (2. 5), benutzen können, die sich von (2) nur um den Faktor $\frac{i}{h}$ unterscheidet. Die auf S. 263, Gl. (II) benutzte adjungierte Größe $\overleftarrow{p}_\alpha$ ist dann, bis auf denselben Faktor, gleich Ω'_α, Gl. (2. 4).

Die Umkehrung von (4) lautet

(6) $$x_\alpha = a_{\gamma\alpha} x'_\gamma,$$

was unmittelbar mit Hilfe von (5) bewiesen wird. (Natürlich ist in (6) nach γ, in (4) und (5) nach α zu summieren.)

Ebenso wie der Koordinaten-Vektor x_α transformiert sich der Impuls p_α (Definition des Vierervektors!). Man hat also

(7) $$p'_\beta = a_{\beta\alpha} p_\alpha, \qquad \text{(7a)} \quad p_\alpha = a_{\nu\alpha} p'_\nu.$$

(In der letzten Formel haben wir den Index γ vermieden, um einer Konfusion mit den sogleich zu benutzenden γ-Einheiten vorzubeugen.) Wir setzen (7a) in (1) ein und erhalten

(8) $$\{\gamma_\alpha a_{\nu\alpha} p'_\nu + p_0\} u = 0.$$

Andrerseits lautet die Dirac-Gleichung im gestrichenen System (alle Größen in (1) werden mit einem Strich versehen, mit Ausnahme von p_0, das seiner Bedeutung nach invariant ist, s. oben: der Index α wird passend in ν umgeändert):

(9) $$\{\gamma'_\nu p'_\nu + p_0\} u' = 0.$$

Unsere Invarianz-Forderung geht dahin, daß die linken Seiten von (8) und (9) identisch werden sollen. Dies kann man auf zweierlei Art erreichen:

A. Erster Standpunkt. Man setze

(10) $$u' = u;$$

dann ergibt sich durch Vergleich von (8) und (9)

(11) $$\gamma'_\nu = a_{\nu\alpha} \gamma_\alpha.$$

Die γ transformieren sich wie die Komponenten eines Vierervektors, vgl. (4); die Wellenfunktion ist invariant.

B. Zweiter Standpunkt. Man setze

(12) $$\gamma' = \gamma$$

und transformiere u durch die Substitution

(13) $$u' = Tu,$$

wo das Symbol T außer von den a auch von den γ abhängen wird. Setzt man (12) und (13) in (9) ein und wendet überdies auf (9) die reziproke Substitution T^{-1} von links her an, so entsteht aus (9) (die p'_ν und p_0 sind als von den γ unabhängig mit T vertauschbar und es gilt $T^{-1}T = 1$):

(14) $$\{T^{-1}\gamma_\nu T p'_\nu + p_0\} u = 0.$$

Der Vergleich mit (8) liefert als Bedingung für T

(15) $$\gamma_\alpha a_{\nu\alpha} = T^{-1}\gamma_\nu T.$$

A. Wir stellen uns zunächst auf den ersten Standpunkt, der uns der natürlichere zu sein scheint. Wir haben zu zeigen, daß die durch (11) definierten γ' denselben Charakter haben wie die γ im Ausgangs-System, daß sich also auch sie antikommutativ verhalten und ihre Quadrate gleich 1 sind. Wir behaupten also

$$\gamma'_\mu \gamma'_\nu + \gamma'_\nu \gamma'_\mu = 2\,\delta_{\mu\nu}. \tag{16}$$

Zum Beweise schreiben wir die linke Seite von (16) nach (11):

$$a_{\mu\alpha}\gamma_\alpha\, a_{\nu\beta}\gamma_\beta + a_{\nu\alpha}\gamma_\alpha\, a_{\mu\beta}\gamma_\beta = \gamma_\alpha\gamma_\beta\,(a_{\mu\alpha}a_{\nu\beta} + a_{\nu\alpha}a_{\mu\beta}).$$

Hier sind die μ und ν feste Indizes, nach den α, β wird summiert. Die Bezeichnung der Summations-Indizes ist aber gleichgültig. Wir dürfen also α und β vertauschen. Dabei bleibt der Wert der ( ) ungeändert. Wir können daher statt der rechten Seite auch schreiben:

$$\tfrac{1}{2}\,(\gamma_\alpha\gamma_\beta + \gamma_\beta\gamma_\alpha)\,(a_{\mu\alpha}a_{\nu\beta} + a_{\nu\alpha}a_{\mu\beta}).$$

Hier verschwindet der erste Faktor für $\beta \neq \alpha$. Mithin bleiben nur die Glieder mit $\beta = \alpha$. Diese werden wegen $\gamma_\alpha^2 = 1$ und mit Rücksicht auf die Orthogonalitäts-Bedingungen (5) in der Summe über α:

$$a_{\mu\alpha}a_{\nu\alpha} + a_{\nu\alpha}a_{\mu\alpha} = \delta_{\mu\nu} + \delta_{\nu\mu} = 2\,\delta_{\mu\nu}.$$

Dies ist die rechte Seite von Gl. (16), welche somit bewiesen ist.

Die γ' sind also dieselben hyperkomplexen Einheiten wie die γ.

Sodann müssen wir erläutern, was unter der Gl. (10) $u = u'$ zu verstehen ist. Offenbar das Folgende: u ist eine gegebene Funktion der γ und x, u' eine gesuchte Funktion der γ' und x'. Um letztere aus ersterer zu erhalten, hat man in $u(\gamma, x)$ die x nach Gl. (6) in die x' und die γ nach (11) in die γ' umzusetzen, also zu schreiben

$$u(\gamma, x) = u(a_{\mu\alpha}\gamma'_\mu,\ a_{\nu\beta}x'_\nu).$$

Ordnet man letzteren Ausdruck in eine Funktion der γ', x' um, so entsteht die gesuchte Funktion $u'(\gamma', x')$. Die Identität $u = u'$ besteht dann für alle Werte-Quadrupel γ, x einerseits und die Lorentz-Transformierten γ', x' andrerseits.

Mit der Invarianz von u und dem Vektor-Charakter von γ, Gl. (10) und (11), hängt unmittelbar der Nachweis zusammen, daß sich die in § 3 eingeführte und schon dort als „Vierervektor" bezeichnete Strom-Dichte-Größe bei Lorentz-Transformationen wirklich wie ein Vierervektor verhält.

Wir definieren wie in (3. 6)

$$S_\alpha = v\gamma_\alpha u \tag{17}$$

und entsprechend für ein gestrichenes Lorentz-transformiertes System

$$S'_\alpha = v\gamma'_\alpha u \tag{17a}$$

Wegen (11) ist aber

$$\gamma'_\alpha = a_{\alpha\beta}\gamma_\beta,$$

mithin

$$S'_\alpha = a_{\alpha\beta}\, v\gamma_\beta u = a_{\alpha\beta} S_\beta.$$

Dies ist aber wegen (4) das einen Vierervektor charakterisierende Verhalten.

Wir haben nur noch den Beweis nachzutragen, daß die Invarianz von u auch diejenige der adjungierten Wellenfunktion v nach sich zieht, wie wir in (17a) stillschweigend angenommen haben. Zu dem Ende schreiben wir die adjungierte Dirac-Gleichung $(v\overleftarrow{M}) = 0$, Gl. (3. 5) und (3. 4), vgl. auch Anm. 1 von S. 257, in folgender Form

$$v\{\overleftarrow{p}_\alpha\gamma_\alpha + p_0\} = 0, \quad \overleftarrow{p}_\alpha = -\frac{h}{i}\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha. \tag{18}$$

Hier ist $\overleftarrow{p}_\alpha$ ebenso wie p_α ein Vierervektor, transformiert sich also nach Gl. (7a), während p_0 die frühere Invariante $\pm\, i m_0 c$ ist. (18) ist also identisch mit:

$$v\{a_{\nu\alpha}\overleftarrow{p}'_\nu\gamma_\alpha + p_0\} = 0. \tag{18a}$$

Dies vergleichen wir mit der adjungierten Dirac-Gleichung im gestrichenen System, die wir in Analogie zu (9) schreiben:

$$v'\{\overleftarrow{p}'_\nu\gamma'_\nu + p_0\} = 0 \tag{18b}$$

oder auch wegen (11):

$$v'\{\overleftarrow{p}'_\nu a_{\nu\alpha}\gamma_\alpha + p_0\} = 0. \tag{18c}$$

Aus dem Vergleich von (18a, 18c) folgt nun in der Tat unsere Behauptung

$$v' = v.$$

Da der Vierervektor S die für physikalische Schlüsse wesentliche Größe ist, bedeutet der Nachweis seiner Lorentz-Kovarianz den Kernpunkt der Diracschen Theorie.

Bekanntlich ist die Divergenz eines jeden Vierervektors eine Invariante. Im Falle unseres Vierervektors S ist der Wert dieser Invariante Null nach der fundamentalen Kontinuitäts-Gleichung (3. 8). Also

$$\sum_1^4 \frac{\partial S_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_1^4 \frac{\partial S'_\alpha}{\partial x'_\alpha} = 0.$$

Durch Integration über den dreidimensionalen Raum $d\tau$ bzw. $d\tau'$ folgt hieraus wie in (3. 9)

$$\int S_4\, d\tau = C \quad \text{bez.} \quad \int S'_4\, d\tau = C'. \tag{19}$$

Wir setzen $C = \Gamma$ [Normierungs-Bedingung (3.12), Wahrscheinlichkeit 1, das Teilchen irgendwo im Raum $d\tau$ vorzufinden]. Wir müssen zeigen, daß auch $C' = \Gamma$ wird. (Anderenfalls wäre die Wahrscheinlichkeits-Deutung nicht Lorentz-invariant!)

Wir benutzen dazu den vierdimensional erweiterten Gaußschen Satz

$$\int \operatorname{Div} S\, d\,T = \int S_n\, d\,\tau_n \tag{19a}$$

($d\,T$ = vierdimensionales Raumelement, $d\tau_n$ = dreidimensionales Element der Begrenzung, n = äußere Normale) und wenden ihn an auf den Doppelkeil, der von den Hyperebenen x_4 = Const und x_4' = Const gebildet wird. Die Begrenzung besteht aus diesen beiden Hyperebenen und aus zwei Hyperflächen im Unendlichen. Die letzteren geben keinen Beitrag zur rechten Seite von (19a), da u und v, also auch S, im Unendlichen verschwinden sollen. Die linke Seite von (19a) verschwindet wegen der Kontinuitäts-Gleichung. Daraufhin schließt man aus (19a) mit Rücksicht darauf, daß die äußere Normale n längs x_4' = Const die Richtung von $-d\,x_4'$ hat, wenn sie längs x_4 = Const mit $+d\,x_4$ übereinstimmt:

$$\int S_4\, d\,\tau = \int S_4'\, d\,\tau', \tag{19b}$$

(19b) ist aber wegen (19) gleichbedeutend mit unserer Behauptung $C = C'$. Die Normierungs-Bedingung $C = \Gamma$ ist Lorentz-invariant und hat $C' = \Gamma$ zur Folge.

Wir haben gesehen, daß sich die γ selbst und die mit ihnen gebildeten Größen $S = v\gamma u$ wie Vierervektoren verhalten. Wir können hinzufügen, daß die γ-Produkte $\gamma_{\mu\nu}$ und die mit ihnen gebildeten Momente

$$M_{\mu\nu} = v\,\gamma_{\mu\nu}\,u$$

(je sechs Größen) einen Sechservektor bilden. Die $\gamma_{\mu\nu}$ (μ, ν räumlich) traten in (2.11) beim magnetischen Moment des Elektrons sowie in (2.12) ($\mu\,\nu$ raumzeitlich) beim elektrischen Moment desselben auf. Die Größe $M_{\mu\nu}$ bedeutet dann die Momentendichte.

Der Sechservektor-Charakter von $\gamma_{\mu\nu}$ folgt unmittelbar aus der Transformationsformel (11); es gilt nämlich:

$$\gamma'_{\mu\nu} = a_{\mu\alpha}\gamma_\alpha \cdot a_{\nu\beta}\gamma_\beta = (a_{\mu\alpha}\,a_{\nu\beta} - a_{\nu\alpha}\,a_{\mu\beta})\,\gamma_{\alpha\beta}, \tag{20}$$

wobei im letzten Ausdruck $\alpha < \beta$ gemeint ist, so daß jedes Produkt $\gamma_{\alpha\beta}$ nur einmal auftritt. (20) ist nun in der Tat die einen Sechservektor charakterisierende Transformation, indem die ( )-Koeffizienten die Unterdeterminanten des Schemas der $|a_{\alpha\beta}|$ sind. Dieselbe Transformation gilt von unserem Standpunkte A aus auch für die sechs Komponenten der Größe $M_{\mu\nu}$,

wie unmittelbar aus der bei (17) durchgeführten, entsprechend verallgemeinerten Überlegung hervorgeht.

Man sieht ferner leicht ein, daß für die vier Produkte zu dreien $\gamma_{\mu\nu\varrho}$ wieder die Transformationsformeln des Vierervektors gelten und daß γ_{1234} eine Invariante ist.

Die dreifachen γ-Aggregate $\gamma_{\mu\nu\varrho}$ treten in dem Ausdruck für die Spindichte auf, die wir durch

$$u^* \quad i\,v\,\gamma_{\mu\nu\varrho}\,u$$

definieren wollen; diese transformiert sich dann, ebenso wie $\gamma_{\mu\nu\varrho}$, wie ein Vierervektor. Ihre drei räumlichen Komponenten lassen sich in der Form $v\,\vec{\sigma}\gamma_4\,u$ schreiben. Der räumliche Spin-Operator ist von diesem Standpunkte aus $\vec{\sigma}\gamma_4$.

Dagegen wurde früher der in (2.13) eingeführte Vektor $\vec{\sigma}$ selbst als Spin-Operator bezeichnet. Wir wollen demgegenüber unsere jetzige Definition $\vec{\sigma}\,\gamma_4$ des Spin-Operators begründen und dann das Verhältnis beider beleuchten.

Man beachte zunächst, daß die Bedingung für die zeitliche Konstanz eines Operators A allgemein lautet (siehe Gl. V von S. 268):

$$H\gamma_4 A - \gamma_4 A H = 0 \tag{21}$$

oder was vermöge $dA/dt = 0$ hiermit gleichbedeutend ist

$$L\gamma_4 A - \gamma_4 A L = 0. \tag{21a}$$

H ist der unten durch (I) definierte „Hamilton-Operator", L der in (3.2) definierte „Dirac-Operator", der, in entsprechender Weise wie H geschrieben, lautet:

$$L = \sum_1^4 \gamma_a p_a + p_0.$$

Indem man nun in (21 a) A gleich dem Operator N des Drehimpulses macht, erhält man eine von (2.21) abweichende Gleichung, in der N durch $\gamma_4 N$ ersetzt ist. Um also das genaue Analogon des klassischen Drehimpulses zu definieren, müssen wir das N aus (2.27) noch mit γ_4 multiplizieren. So entsteht der oben angegebene Spin-Operator $\vec{\sigma}\gamma_4$ aus dem früheren $\vec{\sigma}$

Der Operator N aus § 2 hat aber trotzdem eine selbständige physikalische Bedeutung. Soll nämlich eine Komponente des Drehimpulses in einem gewissen Zustand (Wellenfunktion u) einen scharfen Wert besitzen, so muß nicht etwa

$$\gamma_4 N_{12}\,u = C\,u$$

sein, sondern wie in (2.28) gefordert,

$$N_{12}\,u = C\,u.$$

Denn dann ist der Mittelwert des Drehimpulses $\gamma_4 N_{12}$ vermöge der Normierung von u gleich dem Eigenwert C, nämlich

$$\int v \gamma_4 N_{12} u \, d\tau = C \int v \gamma_4 u \, d\tau = C.$$

Hierdurch kann unsere frühere Bezeichnung von N als Drehimpuls und von $\vec{\sigma}$ als Spin-Operator motiviert werden.

Zum nachträglichen Beweise von (21) schreibe man die Dirac-Gleichung in der Form

$$\text{(I)} \qquad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial u}{\partial t} = H u, \quad H = i c \left\{ \sum_1^3 \gamma_4 \gamma_\alpha \overrightarrow{p}_\alpha + \gamma_4 p_0 \right\} + V$$

und die adjungierte

$$\text{(II)} \qquad +\frac{\hbar}{i} \frac{\partial v}{\partial t} = v K, \quad K = i c \left\{ \sum_1^3 \gamma_\alpha \gamma_4 \overleftarrow{p}_\alpha + \gamma_4 p_0 \right\} + V.$$

Für den Mittelwert $\overline{A}$ eines nicht explizit von t abhängigen Operators A gilt dann:

$$\text{(III)} \qquad \frac{d}{dt} \overline{A} = \frac{d}{dt} \int v A u \, d\tau = \int \left(\frac{\partial v}{\partial t} A u + v A \frac{\partial u}{\partial t} \right) d\tau$$
$$= \frac{i}{\hbar} \int (v K A u - v A H u) \, d\tau.$$

Hier ist nach (II)

$$\int v K A u \, d\tau = \int v \left(i c \left\{ \sum_1^3 \gamma_\alpha \gamma_4 \overleftarrow{p}_\alpha + \gamma_4 p_0 \right\} + V \right) A u \, d\tau.$$

Durch partielle Integration ergibt sich mit Rücksicht auf die Definition von $\overleftarrow{p}_\alpha$ und $\overrightarrow{p}_\alpha$ in Anm. 1 von S. 257

$$\int v K A u \, d\tau = \int i c v \left\{ \sum_1^3 \gamma_\alpha \overrightarrow{p}_\alpha + p_0 \right\} \gamma_4 A u \, d\tau + \int v V A u \, d\tau$$
$$= \int v \gamma_4 H \gamma_4 A u \, d\tau.$$

(III) geht hiernach über in:

$$\frac{d}{dt} \overline{A} = \frac{i}{\hbar} \int v (\gamma_4 H \gamma_4 A - A H) u \, d\tau.$$

Soll der Mittelwert von A für beliebige Lösungspaare u, v zeitlich konstant sein, so muß der Integrand verschwinden. Wir haben also

$$\text{(IV)} \qquad \gamma_4 H \gamma_4 A - A H = 0$$

oder, nach Multiplikation mit γ_4

$$\text{(V)} \qquad H \gamma_4 A - \gamma_4 A H = 0.$$

Dies ist unsere Behauptung in Gl. (21).

B. Auf den Standpunkt B wird man sich dann stellen, wenn man die γ durch spezielle Matrizen darstellt, wie das gewöhnlich geschieht, vgl.

den vorigen Paragraphen S. 252. Dann wird man, um die einmal eingeführten Matrizen beibehalten zu können, $\gamma' = \gamma$ setzen, Gl. (12). Infolgedessen hat die Transformation der Wellenfunktion, Gl. (13), für die Invarianz der Dirac-Gleichung und die Kovarianz des Strom-Dichte-Vektors aufzukommen. Erstere war gewährleistet, wenn die in (13) vorkommende Substitution T der Gl. (15) unterworfen wurde. Indem wir die Auflösung dieser Gleichung nach T zurückstellen, beschäftigen wir uns zunächst mit der Kovarianz des Strom-Dichte-Vektors.

Dazu müssen wir außer der Transformation der Wellenfunktion u diejenige von v kennen. Wir setzen an

$$v' = v\,\overline{T} \tag{22}$$

und haben die hier eingeführte Transformation $\overline{T}$ zu bestimmen, nämlich durch T auszudrücken. Dabei verfahren wir analog wie bei der Bestimmung von T in den Gln. (12) bis (15). Wir setzen also (22) in (18b) ein und multiplizieren von rechts mit T. Es entsteht mit $\gamma_\nu' = \gamma_\nu$:

$$v\,(\overleftarrow{p}_\nu'\,\overline{T}\gamma_\nu T + p_0\,\overline{T}\,T) = 0. \tag{22a}$$

Durch Vergleich des Koeffizienten von p_0 mit dem in (18a) folgt $\overline{T}\,T = 1$, also

$$\overline{T} = T^{-1}. \tag{23}$$

Daraufhin wird auch der Koeffizient von $\overleftarrow{p}_\nu'$ in (22a) mit dem in (18a) identisch vermöge Gl. (15). Gl. (22) lautet also definitiv:

$$v' = v\,T^{-1}. \tag{24}$$

Jetzt können wir den Strom-Dichte-Vektor (17) transformieren. Wegen (13) und (24) ergibt sich

$$S_\alpha' = v\,T^{-1}\gamma_\alpha\,T\,u. \tag{25}$$

Benutzen wir Gl. (15), in der wir ν durch α und α durch β ersetzen, so erhalten wir

$$S_\alpha' = v\,\gamma_\beta\,a_{\alpha\beta}\,u.$$

Dies ist aber wegen (17) soviel wie

$$S_\alpha' = a_{\alpha\beta}\,S_\beta. \tag{26}$$

Wir schließen daraus wieder, indem wir etwa mit (4) vergleichen: **Der Strom-Dichte-Vektor S transformiert sich als Vierervektor**, w. z. b. w.

Die Lorentz-Invarianz der Normierung folgt jetzt aus der Kontinuitäts-Gleichung und dem Gaußschen Satz, Gl. (19a), genau so wie unter A.

Ebenso wie der Vierervektor-Charakter von S kann man den Sechservektor-Charakter von M (vgl. S. 261) beweisen. Man hat nur in der zu (25) analogen Gleichung

$$M'_{\mu\nu} = v\,T^{-1}\gamma_{\mu\nu}\,T u = v\,T^{-1}\gamma_\mu\,T \cdot T^{-1}\gamma_\nu\,T u$$

Gl. (15) zweimal anzuwenden. Man findet dann zwischen $M'_{\mu\nu}$ und $M_{\alpha\beta}$ denselben Zusammenhang, wie in Gl. (20) zwischen $\gamma'_{\mu\nu}$ und $\gamma_{\alpha\beta}$, welcher für den Sechservektor charakteristisch ist.

Wir haben uns jetzt näher zu befassen mit der Natur der in (13) eingeführten Transformation T und mit der Lösung ihrer Bestimmungsgleichung (15). Wir schicken ein einfachstes Beispiel voran, nämlich die spezielle Lorentz-Transformation, die der Relativbewegung längs der x-Achse mit der Geschwindigkeit βc entspricht:

$$x'_1 = \frac{x_1 + i\beta x_4}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad x'_2 = x_2,$$
$$x'_4 = \frac{x_4 - i\beta x_1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad x'_3 = x_3.$$

Das Schema der Transformations-Koeffizienten schreiben wir

$$(27) \qquad |a_{\alpha\beta}| = \begin{vmatrix} \cos\Phi & 0 & 0 & \sin\Phi \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\sin\Phi & 0 & 0 & \cos\Phi \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} &\text{mit } \operatorname{tg}\Phi = i\beta, \\ &\cos\Phi = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ &\sin\Phi = \frac{i\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned}$$

Φ ist ein imaginärer Winkel, also $\cos\Phi > 1$. Nun verlangt Gl. (15) wegen der ersten und vierten Zeile des Schemas (27):

$$(28) \qquad \begin{cases} \gamma_1 \cos\Phi + \gamma_4 \sin\Phi = T^{-1}\gamma_1\,T, \\ -\gamma_1 \sin\Phi + \gamma_4 \cos\Phi = T^{-1}\gamma_4\,T. \end{cases}$$

Wir formen die linken Seiten um, indem wir zum halben Winkel übergehen:

$$(28\text{a}) \qquad \gamma_1\left(\cos^2\frac{\Phi}{2} - \sin^2\frac{\Phi}{2}\right) + 2\gamma_4 \sin\frac{\Phi}{2}\cos\frac{\Phi}{2}$$
$$= \left(\cos\frac{\Phi}{2} - \gamma_{14}\sin\frac{\Phi}{2}\right)\gamma_1\left(\cos\frac{\Phi}{2} + \gamma_{14}\sin\frac{\Phi}{2}\right).$$

$$(28\text{b}) \qquad -2\gamma_1 \sin\frac{\Phi}{2}\cos\frac{\Phi}{2} + \gamma_4\left(\cos^2\frac{\Phi}{2} - \sin^2\frac{\Phi}{2}\right)$$
$$= \left(\cos\frac{\Phi}{2} - \gamma_{14}\sin\frac{\Phi}{2}\right)\gamma_4\left(\cos\frac{\Phi}{2} + \gamma_{14}\sin\frac{\Phi}{2}\right).$$

Der Vergleich mit den betreffenden rechten Seiten von (28) zeigt dann, daß[1])

$$(29)\quad \begin{cases} T = \cos\frac{\Phi}{2} + \gamma_{14}\sin\frac{\Phi}{2}, \\ T^{-1} = \cos\frac{\Phi}{2} - \gamma_{14}\sin\frac{\Phi}{2}. \end{cases}$$

Somit ist unsere Bedingungsgleichung (15) fur den in Rede stehenden Spezialfall nach T aufgelost.

Wir schreiben statt (29) abkurzend:

$$(30)\quad T = e^{\gamma_{14}\frac{\Phi}{2}}, \qquad T^{-1} = e^{-\gamma_{14}\frac{\Phi}{2}}.$$

Diese Schreibweise bedarf der Erklarung, da ja bisher die $\gamma_\alpha, \gamma_{\alpha\beta}, \ldots$ nur als Einheitsfaktoren, nicht aber als Exponenten definiert waren. Die Erklärung soll durch die Taylor-Reihe gegeben sein:

$$e^{\gamma_{14}\alpha} = 1 + \gamma_{14}\alpha + \gamma_{14}^2\frac{\alpha^2}{2!} + \gamma_{14}^3\frac{\alpha^3}{3!} + \cdots.$$

Benutzt man hier die Beziehung $\gamma_{14}^2 = -1$, so kann man umordnen:

$$(31)\quad e^{\gamma_{14}\alpha} = \left(1 - \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^4}{4!} + \cdots\right) + \gamma_{14}\left(\alpha - \frac{\alpha^3}{3!} + \frac{\alpha^5}{5!} + \cdots\right)$$
$$= \cos\alpha + \gamma_{14}\sin\alpha.$$

Daraus folgt mit $\alpha = \pm\Phi/2$ die Gleichwertigkeit der Darstellungen (29) und (30). Es zeigt sich hier abermals (vgl. z. B. S. 241), daß die Produkte $\gamma_{\alpha\beta}$ der imaginaren Einheit aquivalent sind. Die Übereinstimmung der Gln. (29), (30) ist so gesehen nichts anderes als die fundamentale Eulersche Relation zwischen Exponential- und trigonometrischen Funktionen

Wir gehen zu einem zweiten Sonderfall uber, namlich zu einer Drehung um den reellen Winkel φ, sagen wir in der Ebene der x_2, x_3. Das Transformations-Schema heißt ahnlich wie in (27) zusammengefaßt.

$$(32)\quad |a_{\alpha\beta}| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ 0 & -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

---

[1]) (29) ist eine mogliche Lösung von (28). Daß es die einzige ist (bis auf einen belanglosen Zahlenfaktor, sagen wir λ bei T und $1/\lambda$ bei T^{-1}), folgt daraus, daß nach der zweiten und dritten Zeile des Transformations-Schemas T mit γ_2 und γ_3 vertauschbar sein muß, und überdies mit dem Skalar γ_{1234}.

Wir fragen nach der zugehörigen Transformation T im Sinne von (15). Ersichtlich ist jetzt T von γ_1 und γ_4 unabhängig und wird im Anschluß an (30) abgekürzt dargestellt durch

$$T = e^{\gamma_{23}\frac{\varphi}{2}}, \quad T^{-1} = e^{-\gamma_{23}\frac{\varphi}{2}}. \tag{33}$$

In der Tat folgt hieraus leicht durch Ausrechnung.

$$T^{-1}\begin{Bmatrix}\gamma_1\\ \gamma_4\end{Bmatrix} T = \begin{Bmatrix}\gamma_1\\ \gamma_4\end{Bmatrix},$$

$$T^{-1}\begin{Bmatrix}\gamma_2\\ \gamma_3\end{Bmatrix} T = \begin{Bmatrix}\gamma_2\cos\varphi + \gamma_3\sin\varphi\\ -\gamma_2\sin\varphi + \gamma_3\cos\varphi\end{Bmatrix},$$

was in der Tat unserer früheren Forderung (15) zusammen mit dem Schema (32) entspricht.

Man kann die beiden Transformationen (27) und (33) nacheinander ausführen und erhält dann die allgemeinere Transformation

$$T = e^{\gamma_{14}\frac{\Phi}{2}} \cdot e^{\gamma_{23}\frac{\varphi}{2}}, \quad T^{-1} = e^{-\gamma_{23}\frac{\varphi}{2}} \cdot e^{-\gamma_{14}\frac{\Phi}{2}}. \tag{34}$$

Zu der bei T^{-1} vorgenommenen Abänderung in der Reihenfolge der Exponential-Faktoren ist zu bemerken, daß sie in diesem Falle gegenstandslos ist, weil γ_{14} und γ_{23} vertauschbar sind, daß sie aber im allgemeinen nötig wird. Wir haben es ausdrücklich vermieden, das Additionstheorem der Exponentialfunktion zu benutzen, d. h. zur Summe der Exponenten überzugehen, weil das wegen der γ-Faktoren nicht zulässig wäre.

Die allgemeinste Lorentz-Transformation (allgemeinste orthogonale Transformation des vierdimensionalen Raumes) kann aus drei speziellen Lorentz-Transformationen in den Ebenen 14, 24, 34 und aus drei speziellen reellen Drehungen in den Ebenen 23, 31, 12 zusammengesetzt werden und enthält daher sechs Parameter, die wir mit Φ, Θ, X und φ, ϑ, χ bezeichnen wollen. $\left(\text{Allgemein ist die Parameterzahl im } n\text{-Dimensionalen gleich } \frac{n(n-1)}{2}\right)$. Diese allgemeinste Lorentz-Transformation wird schematisch dargestellt durch

$$\begin{cases} T = e^{\gamma_{14}\frac{\Phi}{2}} \cdot e^{\gamma_{24}\frac{\Theta}{2}} \cdot e^{\gamma_{34}\frac{X}{2}} \cdot e^{\gamma_{23}\frac{\varphi}{2}} \cdot e^{\gamma_{31}\frac{\vartheta}{2}} \cdot e^{\gamma_{12}\frac{\chi}{2}}, \\ T^{-1} = e^{-\gamma_{12}\frac{\chi}{2}} \cdot e^{-\gamma_{31}\frac{\vartheta}{2}} \cdot e^{-\gamma_{23}\frac{\varphi}{2}} \cdot e^{-\gamma_{34}\frac{X}{2}} \cdot e^{-\gamma_{24}\frac{\Theta}{2}} \cdot e^{-\gamma_{14}\frac{\Phi}{2}}. \end{cases} \tag{35}$$

Dabei ist zu beachten, daß die jeweils folgende Operation auf Achsen bezogen ist, die aus den vorangehenden Operationen resultieren.

Charakteristisch für alle diese Transformationen ist das Auftreten halber (reeller oder imaginärer) Drehwinkel. Die in gewöhnlicher Weise

geschriebene orthogonale Transformation der $|a_{\alpha\beta}|$, welche von den **ganzen** Winkeln abhangt und welche wir auf dem Standpunkte A allein benötigten, wird vom Standpunkte B aus in zwei Teile T und T^{-1} aufgespalten, welche mit den **halben** Winkeln gebildet werden (Analogie zum Ausziehen einer Quadratwurzel). Diese Aufspaltung ist aus der gewöhnlichen Mechanik der Drehungen (Kreiseltheorie) wohlbekannt. Wir werden darüber in Zusatz **17** berichten und werden dort unsere Transformation T in Zusammenhang bringen mit den Cayley-Kleinschen Parametern der Kreiseltheorie. —

In der Literatur über die Dirac-Gleichung wird ψ als Spinor und T als Spinor-Transformation bezeichnet und es werden die Spinoren der Dirac-Theorie den Tensoren der Relativitätstheorie gegenubergestellt[1]). Wie wir gesehen haben, läßt sich das explizite Auftreten der Spinortransformation vom Standpunkt A aus vermeiden. Auf diesem Standpunkte kommt man mit den gewöhnlichen Tensoren (Vierervektoren usw.) aus. Nur auf dem Standpunkt B hat man die gewohnliche Lorentz-Transformation in die Spinor-Transformation aufzuspalten. Daß die Spinor-Transformation im Grunde nicht uber die Lorentz-Transformation hinausgeht, zeigt sich schon darin; daß man auch im Dreidimensionalen die gewöhnliche orthogonale Transformation durch das Analogon zur Spinor-Größe T ersetzen kann, vgl. Zusatz **17**.

§ 7

Kepler-Problem und Feinstruktur-Formel

Die Differentialgleichung des Kepler-Problems schreiben wir nach (2.4) mit

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0, \quad -ic\Phi_4 = V = -\frac{Ze^2}{r}$$

fur den stationären Zustand

$$u = \psi e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \psi e^{-\frac{E}{\hbar c}x_4}$$

in die reelle[2]) dreidimensionale Form um:

$$L\psi = (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\psi + (\gamma_4 k_4 + k_0)\,\psi = 0, \tag{1}$$

$$k_4 = -\frac{E-V}{\hbar c}, \quad k_0 = \frac{E_0}{\hbar c}. \tag{2}$$

[1]) Vgl. z. B. die Besprechung des S. 252 zitierten Buches von L. de Broglie durch P. Jordan in den Naturwiss. vom 30. August 1935: „Die Relativitätstheorie erhielt eine nachtragliche unerwartete Bereicherung durch die Aufdeckung physikalischer Größen (Spinoren), welche den gewohnten Tensoren zwar nahe verwandt, aber doch charakteristisch von ihnen verschieden sind."

[2]) Der hier definierte reelle Wert von k_4 weicht von dem in (4. 8) definierten rein imaginären k_4 um den Faktor i ab; dort war bei der ebenen Welle das imaginäre, hier ist das reelle k_4 bequemer.

Der besondere oben angegebene Wert von V wird erst gegen Ende dieses Paragraphen von Bedeutung werden. Alles Folgende, bis Gl. (35) einschließlich, gilt nicht nur für das Coulombsche, sondern auch für ein beliebiges sphärisch-symmetrisches Feld.

Um Gl. (1) zu integrieren, suchen wir nach dem allgemeinen Plane in Kap. III, § 3, solche Operatoren auf, die mit L vertauschbar sind, und die daher Integrations-Konstanten des Zustandes liefern. Wir kennen bereits einen solchen Operator, nämlich den mit dem Flächensatz zusammenhängenden, um die Spinwirkung erweiterten Momenten-Operator N aus Gl. (2. 27), (2. 27a)

$$N = M + \frac{h}{2}\vec{\sigma}.$$

Hierfür schreiben wir mit dem Werte von σ aus (2. 18) und dem von M aus (III, 3. 18)

$$\frac{i}{h} N = [\mathrm{r\ grad}] + \tfrac{1}{2}\vec{\gamma}\,\tau, \tag{3}$$

wo gesetzt ist

$$\tau = \gamma_{123}, \quad \text{also} \quad \vec{\gamma}\tau = (\gamma_{23}, \gamma_{31}, \gamma_{12}). \tag{4}$$

Offenbar gilt

$$\tau^2 = -1, \quad \tau\vec{\gamma} = \vec{\gamma}\tau, \quad (\vec{\gamma}\vec{\gamma}) = 3. \tag{4a}$$

Neben N stellen wir als zweiten solchen Operator

$$K = h\{([\mathrm{r\ grad}], \vec{\gamma})\,\tau - 1\}\,\gamma_4. \tag{5}$$

Über seinen Zusammenhang mit N werden wir uns im nächsten Paragraphen bei Gl. (10) unterrichten. Hier handelt es sich darum, zu zeigen, daß K mit L vertauschbar ist, und verständlich zu machen, wie man zum Ausdruck (5) geführt wird.

Wir sagten schon, daß N mit L vertauschbar ist und überzeugen uns leicht, daß außerdem N mit dem zweiten Glied von L für sich vertauschbar ist (man beachte, daß k_4 nur von r, nicht von xyz einzeln, abhängt!). Daraus folgt, daß N auch mit dem ersten Gliede von L für sich vertauschbar ist, so daß wir haben:

$$[\mathrm{r\ grad}](\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})[\mathrm{r\ grad}] = \tfrac{1}{2}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\vec{\gamma}\,\tau - \tfrac{1}{2}\vec{\gamma}\,\tau\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}). \tag{6}$$

Wir vereinfachen die rechte Seite dieser Gleichung, wenn wir sie mit $\vec{\gamma}\tau$ von rechts her skalar multiplizieren. Das erste Glied derselben wird dann nämlich wegen (4a)

$$-\tfrac{3}{2}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}). \tag{6a}$$

Bei derselben Multiplikation des zweiten Gliedes benutze man die einleuchtende Identität

$$(6\,b)\qquad (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\vec{\gamma} = -\vec{\gamma}\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) + 2\,\mathrm{grad},$$

wobei man erhält,

$$(6\,c)\qquad -\tfrac{3}{2}\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) + (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) = -\tfrac{1}{2}\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}),$$

also in der Summe von (6a) und (6c)

$$(6\,d)\qquad -2\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}).$$

Multipliziert man andererseits die linke Seite von (6) skalar mit $\vec{\gamma}\tau$ und führt die vorübergehende Abkürzung ein

$$(7)\qquad q = ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\,\tau,$$

so entsteht

$$(7\,a)\qquad ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}), \vec{\gamma})\,\tau - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,q.$$

Hier formt sich der erste Term nach (6b) um in

$$\{-([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) + 2\,([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \mathrm{grad})\}\,\tau.$$

Aber das zweite Glied innerhalb der $\{\}$ verschwindet, weil es auf die Form

$$(\mathfrak{r}, [\mathrm{grad}, \mathrm{grad}])$$

gebracht werden kann, und das erste Glied läßt sich einfach durch q ausdrücken. Für (7a) erhält man auf diese Weise

$$(8)\qquad -q\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,q.$$

Dies ist die mit $\vec{\gamma}\tau$ multiplizierte linke Seite von (6). Da die ebenso multiplizierte rechte Seite von (6) gleich (6d) war, hat man

$$(9)\qquad -q\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,q = -2\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}).$$

Indem wir von rechts mit γ_4 multiplizieren, erhalten wir hieraus

$$(9\,a)\qquad +q\,\gamma_4\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,q\,\gamma_4 = -2\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\gamma_4.$$

Diese Gleichung kombinieren wir mit der unmittelbar einleuchtenden Beziehung:

$$(9\,b)\qquad \gamma_4\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\gamma_4 = -2\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\gamma_4.$$

und erhalten

$$(10)\qquad (q-1)\,\gamma_4\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,(q-1)\,\gamma_4 = 0.$$

$(q-1)\,\gamma_4$ ist aber bis auf den belanglosen Faktor h identisch mit unserem obigen Operator K in (5). Wir haben also auch

$$(10\,a)\qquad K\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,K = 0.$$

Unser Operator K ist also mit dem ersten Gliede ($\vec{\gamma}$ grad) von L vertauschbar. Er ist aber ersichtlich auch mit dem zweiten Gliede von L vertauschbar. Wir haben also schließlich:

$$KL - LK = 0, \tag{11}$$

was zu beweisen war.

Wir kennen jetzt zwei mit L vertauschbare Operatoren, die überdies untereinander vertauschbar sind: den skalaren Operator K, Gl. (5), und den vektoriellen Operator N, Gl. (3).

Von den drei Komponenten N_1, N_2, N_3 des letzteren benutzen wir speziell N_3 (wegen Auszeichnung der z-Achse in dem sogleich einzuführenden Polar-Koordinaten-System) und gehen über zu N_3^2 (aus Realitäts-Gründen, s. unten).

Wir stellen also der Gl. (11) an die Seite

$$N_3^2 L - L N_3^2 = 0. \tag{12}$$

Diese beiden Gleichungen besagen: Ist ψ eine Lösung der Dirac-Gleichung $L\psi = 0$, so gilt

$$LK\psi = 0 \quad \text{und} \quad LN_3^2\psi = 0. \tag{13}$$

Daraus folgt (die Wahl der Vorzeichen ist belanglos, aber für das Folgende bequem):

$$K\psi = -k\hbar\psi, \tag{14a}$$

$$N_3^2\psi = -m^2\hbar^2\psi. \tag{14b}$$

k und $-m^2$ sind (von den $\hbar$-Faktoren abgesehen) die Eigenwerte der Operatoren K und N_3^2 oder, vom Standpunkte der Integration der Differentialgleichungen (13), Integrations-Konstanten.

Gl. (14b) besagt nach (3) und (2. 29a)

$$\left\{\left(\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{1}{2}\gamma_{12}\right)^2 + m^2\right\}\psi = 0;$$

hier können wir wegen $\gamma_{12}^2 = -1$ für m^2 auch schreiben $-m^2\gamma_{12}^2$ und können daraufhin zerlegen:

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\varphi} + (m + \tfrac{1}{2})\gamma_{12}\right\}\left\{\frac{\partial}{\partial\varphi} - (m - \tfrac{1}{2})\gamma_{12}\right\}\psi = 0. \tag{15}$$

Die beiden Faktoren links können miteinander vertauscht und daher einzeln gleich Null gesetzt werden. Ihre Integration liefert formal

$$\psi = e^{(m-\frac{1}{2})\gamma_{12}\varphi} A \quad \text{bez.} \quad \psi = e^{-(m+\frac{1}{2})\gamma_{12}\varphi} B. \tag{16}$$

Die allgemeine Lösung ist

$$\psi = e^{(m-\frac{1}{2})\gamma_{12}\varphi} A + e^{-(m+\frac{1}{2})\gamma_{12}\varphi} B. \tag{17}$$

Die Integrations-Konstanten A und B sind von φ unabhängig, hängen aber von den übrigen Koordinaten ϑ, r ab, ebenso von den γ. Aus letzterem Grunde müssen sie hinter die Exponentialfunktionen in (16) und (17) gesetzt werden.

Wir haben schon in (6. 31) erklärt, was wir unter

$$e^{\alpha \gamma_{12}}$$

verstehen wollen, nämlich

$$e^{\alpha \gamma_{12}} = \cos \alpha + \gamma_{12} \sin \alpha. \tag{18}$$

Da in unserem Falle

$$\alpha = (m - \tfrac{1}{2})\, \varphi \quad \text{bzw.} \quad \alpha = -(m + \tfrac{1}{2})\, \varphi$$

ist, muß, damit ψ in φ die Periode 2π hat (Eindeutigkeit der Eigenfunktion!), m halbzahlig sein. (Im nicht-relativistischen Kepler-Problem wurde die φ-Abhängigkeit durch $e^{i m \varphi}$ mit ganzzahligem m beschrieben.)

Da die ursprüngliche Dirac-Gleichung (2) reelle Koeffizienten enthält (in dem Zahlkörper der $\gamma_1, \ldots, \gamma_4$), so ist es günstig[1]), die imaginäre Einheit bei der Integration des Kepler-Problems überhaupt zu vermeiden. Dies ist der Grund, weshalb wir in (14) von dem Operator N_3, dessen Definition (8) die imaginäre Einheit enthielt, zu N_3^2 übergegangen sind. Dementsprechend werden sich auch die A und B in (17) als reelle Größen ergeben.

Sodann beschäftigen wir uns mit der Gl. (14a). Sie spielt sich in dem von den Einheiten $\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}$ und γ_4 gebildeten Zahlkörper ab [vgl. die Definition von K in Gl. (5)], gehört also zur Biquaternionen-Gruppe. Wir reduzieren sie auf die Quaternionen-Gruppe durch den Ansatz:

$$\psi = (1 + \gamma_4)\, \chi_+ + (1 - \gamma_4)\, \chi_-. \tag{19}$$

(14a) verlangt dann:

$$\{([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, \tau - 1\}\, (1 + \gamma_4)\, \chi_+ - \{([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, \tau - 1\}\, (1 - \gamma_4)\, \chi_- \\ = -k\, (1 + \gamma_4)\, \chi_+ - k\, (1 - \gamma_4)\, \chi_-.$$

Ebenso wie bei der Pauli-Gleichung in (5. 14) spaltet diese eine Gleichung bei der Multiplikation mit $1 \pm \gamma_4$ von links auf in das von γ_4 freie Gleichungspaar

$$(([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, \tau - 1)\, \chi_\pm = \pm\, k\, \chi_\pm, \tag{20}$$

wofür wir nach linksseitiger Multiplikation mit τ auch schreiben können ($\tau^2 = -1$)

$$([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, \chi_\pm = -(\mp k + 1)\, \tau\, \chi_\pm. \tag{20a}$$

---

[1]) Darauf weist W. Franz hin (l. c. S. 252), dem wir uns auch sonst in diesem Paragraphen eng angeschlossen haben.

Dieses Gleichungspaar wird von den γ befreit durch **Iteration** (Quadrieren des Operators links und des Faktors rechts). Es entsteht zunächst:

$$([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}],\vec{\gamma})^2\chi_\pm = -(\mp k+1)^2\chi_\pm. \tag{21}$$

Um die Ausrechnung links zu vereinfachen, benutzen wir die allgemeine, unmittelbar verständliche Formel:

$$(\mathfrak{a}\vec{\gamma})(\mathfrak{b}\vec{\gamma}) = (\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}) + ([\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\vec{\gamma})\,\tau. \tag{22}$$

Für die Anwendung auf unseren Fall setzen wir[1])

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b} = [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}],\quad (\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}) = [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2,\quad [\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] = -[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \tag{22a}$$

also

$$([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}],\vec{\gamma})^2 = [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2 - ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}],\vec{\gamma})\,\tau. \tag{22b}$$

Die rechte Seite läßt sich von den γ befreien, wenn man Gl. (20) benutzt. Man erhält dann statt (22 b)

$$([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}],\vec{\gamma})^2 = [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2 - (\mp k+1). \tag{22c}$$

Daraufhin geht (21) über in

$$[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2\chi_\pm = \{(\mp k+1) - (\mp k+1)^2\}\chi_\pm,$$

oder, was dasselbe ist:

$$\{[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2 + (\mp k)(\mp k+1)\}\chi_\pm = 0. \tag{23}$$

Der Operator

$$[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2 = -\frac{1}{\hbar^2}\mathfrak{M}^2$$

wird in Zusatz 12, Gl. (17), ausgerechnet und gleich dem Differential-Operator der Kugelflächenfunktionen

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

gefunden. Gl. (23) wird also integriert durch die Kugelflächenfunktionen. Und zwar erhalten wir die an den Stellen $\cos\vartheta = \pm 1$ regulären Funktionen, wenn $\mp k(\mp k+1)$ gleich einer der Zahlen $l(l+1)$ ist mit $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$. k muß also **ganzzahlig** sein. Der Kugelfunktionsindex ist der nicht negative von den beiden Werten $\mp k$ und $\pm k - 1$.

Um dieser etwas lästigen Fallunterscheidung aus dem Wege zu gehen, definieren wir eine Kugelfunktion mit negativem Index $-l-1$ als gleichbedeutend mit der Funktion des Index l. $-k$ und $+k-1$ bezeichnen

[1]) Die letzte Gl (22a) beweist man am bequemsten in rechtwinkligen Komponenten; nur die Differentiationen von $\mathfrak{r}$ tragen zum Resultat bei, die übrigen heben sich fort.

dann, als Indizes von Kugelfunktionen, dieselbe Kugelfunktion, ebenso $+k$ und $-k-1$. Wir können daher als Kugelfunktionsindex durchweg einen der beiden Werte verwenden, z. B. $\mp k$. Dann haben wir als Integral von (23):

$$\chi_{\pm} = \sum_{\mu} P^{\mu}_{\mp k}(\cos\vartheta) \begin{Bmatrix} C_\mu \cos\mu\varphi \\ D_\mu \sin\mu\varphi \end{Bmatrix}. \tag{24}$$

Die Koeffizienten C_μ, D_μ, welche von ϑ und φ unabhängig sind, hängen noch von r und den γ ab; außerdem naturlich von μ und k.

Vergleichen wir diese Verhältnisse mit dem unrelativistischen Fall, so sehen wir, daß die in Gl. (14a) eingefuhrte Größe k als Quantenzahl an die Stelle des Schrödingerschen l getreten ist. Da k alle ganzen Zahlen, l aber nur die positiven (und 0) durchläuft, hat sich die Zahl der Zustände gegenuber Schrödinger verdoppelt; das hat seinen physikalischen Grund in den zwei Einstellungsmöglichkeiten des Elektronenspins. — Daß zu allen k-Werten auch wirklich verschiedene Zustände gehören, sieht man aus Gl. (14a), die fur alle k verschieden lautet, weil k linear darin vorkommt. Eine entsprechende Gleichung gibt es im unrelativistischen Falle nicht; vielmehr kommt das Schrödingersche l nur in der Verbindung $l(l+1)$ in den Gleichungen vor.

Wir werden am Ende dieses Paragraphen zeigen, daß der Wert $k = 0$ auszuschließen ist. Die zulässigen Werte von k sind also

$$k = \begin{cases} +1, +2, +3\ldots \\ -1, -2, -3\ldots \end{cases} \tag{25}$$

Dabei wollen wir ausdrucklich hervorheben, daß dieses $\pm$ wohl zu unterscheiden ist von dem in (24) vorkommenden $\pm$ bzw. $\mp$. Letzteres war, vgl. (19), den Faktoren $1 \pm \gamma_4$ zugeordnet, hatte seinen Ursprung also nicht in der Unbestimmtheit des Vorzeichens von k.

Einen weiteren Schluß können wir aus dem Vergleich von (24) und (17) ziehen, daß nämlich der obere Index μ nur zweier Werte fahig ist, nämlich bei gegebenem m der Werte

$$\mu = \begin{cases} m - \frac{1}{2} \\ -(m + \frac{1}{2}) \end{cases}, \tag{26}$$

daß sich also die Summe in (24) sowohl in χ_+ wie in χ_- auf je zwei Glieder reduziert. Die beiden Werte (26) sind, wie es sein muß, ganze Zahlen (m war ja halbzahlig, vgl. S. 272). Zugleich entnehmen wir dem Vergleich von (24) und (17), daß wir die $\begin{Bmatrix}\cos \\ \sin\end{Bmatrix}$-Glieder in (24) durch entsprechende Verfügung über ihre Koeffizienten C, D zusammenfassen sollen in Exponentialfunktionen des Argumentes $\gamma_{12}\mu\varphi$. Indem wir die beiden Glieder von

(24) explizit ausschreiben und ihre Koeffizienten weiterhin a und b nennen, haben wir

$$\begin{aligned}(27)\qquad \chi_{\pm} = {} & P^{m-\frac{1}{2}}_{\mp k}(\cos\vartheta)\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi} a_{\pm} \\ & + P^{m+\frac{1}{2}}_{\mp k}(\cos\vartheta)\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi} b_{\pm}.\end{aligned}$$

Zu dem oberen Index der Kugelfunktion in der zweiten Zeile ist noch zu bemerken, daß es nach (26) eigentlich $\mu = -(m+\frac{1}{2})$ heißen wurde. Indem wir statt dessen $\mu = +(m+\frac{1}{2})$ wahlen, was fur das Folgende etwas bequemer ist, machen wir uns die Tatsache zunutze, daß $P_n^{-\mu}$ gleich $P_n^{+\mu}$ ist bis auf einen Faktor, vgl. (I. 3. 16g), den wir hier in die Definition des noch freien Faktors $b_{\pm}$ aufnehmen können.

Unser Ausdruck (27) wurde als Lösung der iterierten Gl. (23) gefunden. Er soll aber auch der schärferen, nicht-iterierten Gl. (20) genugen. Das liefert eine Beziehung zwischen den Koeffizienten $a_{\pm}$ und $b_{\pm}$, welche die r-Abhangigkeit von (27) ausdrucken, während die ϑ, φ-Abhangigkeit durch (27) bereits endgultig bestimmt ist und daher beim Einsetzen in (20) herausfallen muß.

Den in (20) vorkommenden Operator

$$([\mathfrak{r}\ \mathrm{grad}],\ \vec{\gamma})$$

werden wir in Zusatz 15 unter A auf Polar-Koordinaten umrechnen und auf die beiden Addenden von (27) anwenden. Dabei ergibt sich aus Gl. (9) daselbst

$$\begin{aligned}(28\text{a})\qquad & ([\mathfrak{r}\ \mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, P^{m-\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi} \\ & = \tau(m-\tfrac{1}{2})\, P^{m-\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi} - \tau\, P^{m+\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi}\, \gamma_{13}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(28\text{b})\qquad & ([\mathfrak{r}\ \mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, P^{m+\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi} \\ & = -\tau(m+\tfrac{1}{2})\, P^{m+\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi} \\ & \quad + \tau(\mp k + m + \tfrac{1}{2})(\mp k - m + \tfrac{1}{2})\, P^{m-\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi}\, \gamma_{13}.\end{aligned}$$

Einsetzen dieser Ausdrucke in die auf (27) angewendete Gl. (20a) liefert nach geeigneter Zusammenziehung:

$$\begin{aligned}&\left\{(\mp k + m + \tfrac{1}{2})\, P^{m-\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi} - \gamma_{13}\, P^{m+\frac{1}{2}}_{\mp k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi}\right\} \\ &\qquad\qquad \left\{a_{\pm} + (\mp k - m + \tfrac{1}{2})\gamma_{13} b_{\pm}\right\} = 0.\end{aligned}$$

Die ϑ, φ-Abhängigkeit spaltet sich also, wie es sein sollte, in Gestalt des ersten Faktors ab und wir erhalten die folgende Beziehung zwischen $a_{\pm}$ und $b_{\pm}$:

$$(29)\qquad a_{\pm} = -(\mp k - m + \tfrac{1}{2})\gamma_{13}\, b_{\pm}.$$

Um schließlich die r-Abhängigkeit unserer Eigenfunktionen zu gewinnen, haben wir auf die ursprüngliche Dirac-Gleichung (1) zurückzugehen. Wir haben also die Darstellung (19) mit der Bedeutung von $\chi_\pm$ aus (27) und von $a_\pm$ aus (29) in (1) einzusetzen. Wir wissen im voraus, daß hierbei die Winkelabhängigkeit herausfallen und eine Differentialgleichung fur die r-Abhängigkeit ubrigbleiben muß. Dies wird in Zusatz 15 unter B verifiziert. Und zwar ergibt sich dort in Gl. (32) als radiale Differentialgleichung:

$$\left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1 \mp k}{r}\right) b_\pm + \gamma_3 \,(\mp k_4 + k_0)\, b_\mp = 0. \tag{30}$$

Um sie γ-frei zu machen, fuhren wir ein:

$$b_+ = R_1, \quad b_- = -\gamma_3 R_2. \tag{31}$$

Dann sind R_1 und R_2 reine Funktionen von r, welche den beiden simultanen Differentialgleichungen genugen

$$\begin{cases} \left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1-k}{r}\right) R_1 = (-k_4 + k_0)\, R_2, \\ \left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1+k}{r}\right) R_2 = (+k_4 + k_0)\, R_1. \end{cases} \tag{32}$$

Indem wir die Bedeutung von k_4 und k_0 aus (2) einfuhren, erhalten wir

$$\begin{cases} \left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1-k}{r}\right) R_1 = \frac{1}{\hbar c}\,(E - V + E_0)\, R_2, \\ \left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1+k}{r}\right) R_2 = \frac{1}{\hbar c}\,(-E + V + E_0)\, R_1. \end{cases} \tag{33}$$

Wir ziehen hieraus zunächst eine qualitative Folgerung. Das Auftreten von $E_0 + E$ in der ersten Zeile und von $E_0 - E$ in der zweiten zeigt, daß im Schrödingerschen Grenzfalle $R_2 \ll R_1$ gilt, vgl. hierzu die Ausführungen uber die „große“ und „kleine“ Paulische Näherungslösung in (5. 22a). Nun gehörte R_1 nach (31) zu dem Koeffizienten b_+, also zum Kugelfunktions-Index $-k$ in Gl. (27), R_2 zu b_-, also zum Index $+k$. Beim Übergang zur nicht-relativistischen Wellenmechanik haben wir also

$$R_2\,(\text{Faktor von } P_{+k}) \ll R_1\,(\text{Faktor von } P_{-k}). \tag{34}$$

(Der obere Kugelfunktions-Index ist weggelassen.) Wir können leicht R_2 näherungsweise durch R_1 ausdrücken. Vernachlässigen wir nämlich V gegen $E + E_0 \sim 2\,E_0$, so folgt aus der ersten Gl. (33):

$$R_2 = \frac{\hbar c}{2E_0}\left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1-k}{r}\right) R_1 \tag{34a}$$

und beim Einsetzen in die zweite Gl. (33):

$$\left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1+k}{r}\right)\left(\frac{d}{d\,r} + \frac{1-k}{r}\right) R_1 = \frac{2\,E_0}{\hbar^2\,c^2}\,(-\,E + E_0 + V)\,R_1.$$

Durch Ausrechnen ergibt sich mit $E_0 = m_0\,c^2$, $E - E_0 = W$

$$\left(\frac{d^2}{d\,r^2} + 2\,\frac{d}{d\,r} - \frac{k\,(k-1)}{r^2}\right) R_1 = \frac{-2\,m_0}{\hbar^2}\,(W - V)\,R_1.$$

Dies ist die radiale Schrödinger-Gleichung in der Form von Kap. II, Gl. (1. 3).

Um die Übereinstimmung vollständig zu machen, müssen wir das Schrödingersche $l\,(l+1)$ identifizieren mit dem Diracschen $k\,(k-1)$. Dies gibt die beiden Möglichkeiten:

$$k = \begin{cases} l+1 \\ -\,l \end{cases} \tag{35}$$

auf die schon bei Gl. (24) hingewiesen wurde und auf die wir im nächsten Paragraphen zurückkommen werden.

Wir schließen mit dem Beweise der Feinstruktur-Formel. Dazu müssen wir die Integration der Gln. (33) in allgemeinen Umrissen durchführen, unter Zugrundelegung des besonderen Coulombschen Wertes $V = -\,Z\,e^2/r$, der erst jetzt wesentlich wird.

Der erste Schritt zur Integration besteht, wie immer, in der Untersuchung des asymptotischen Verhaltens. Wir streichen also in (33) alle Glieder mit $1/r$, zu denen auch V gehört und behalten:

$$\frac{d\,R_1}{d\,r} = \frac{1}{\hbar\,c}\,(E_0 + E)\,R_2,$$

$$\frac{d\,R_2}{d\,r} = \frac{1}{\hbar\,c}\,(E_0 - E)\,R_1.$$

Hier machen wir den für lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten charakteristischen Ansatz

$$R_1 = A_1\,e^{-\lambda r}, \quad R_2 = A_2\,e^{-\lambda r} \tag{36}$$

und finden als Bestimmungsgleichungen für λ, A_1, A_2:

$$-\,\lambda\,A_1 = \frac{1}{\hbar\,c}\,(E_0 + E)\,A_2.$$

$$-\,\lambda\,A_2 = \frac{1}{\hbar\,c}\,(E_0 - E)\,A_1.$$

Daraus folgt unter der Annahme $E < E_0$ (Linien-Spektrum) und bei Auswahl des richtigen (positiven) Vorzeichens der Wurzel

$$\lambda = +\,\frac{1}{\hbar\,c}\,\sqrt{E_0^2 - E^2}. \tag{37}$$

Ähnlich wie beim nicht-relativistischen Kepler-Problem benutzen wir als unabhängige Variable

$$(38) \qquad \varrho = 2\lambda r,$$

und ergänzen den asymptotischen Ansatz (36) zu einem exakten, indem wir als abhängige Variable zwei Funktionen v_1 und v_2 von ϱ einführen (Striche bedeuten Differentialquotienten nach ϱ):

$$(39) \qquad \begin{cases} R_1 = v_1 e^{-\varrho/2}, & R_2 = v_2 e^{-\varrho/2}, \\ \dfrac{dR_1}{dr} = 2\lambda(v_1' - \tfrac{1}{2}v_1)e^{-\varrho/2}, & \dfrac{dR_2}{dr} = 2\lambda(v_2' - \tfrac{1}{2}v_2)e^{-\varrho/2}. \end{cases}$$

Daraufhin ergeben die Gln. (33) nach Division mit 2λ und nach Weglassung des Faktors $e^{-\varrho/2}$ mit $\alpha = e^2/\hbar c$ (Feinstruktur-Konstante):

$$(40) \qquad \begin{cases} v_1' + \left(\dfrac{1-k}{\varrho} - \dfrac{1}{2}\right)v_1 = \left(\dfrac{\alpha Z}{\varrho} + \dfrac{1}{2}\dfrac{E_0 + E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}}\right)v_2, \\ v_2' + \left(\dfrac{1+k}{\varrho} - \dfrac{1}{2}\right)v_2 = \left(-\dfrac{\alpha Z}{\varrho} + \dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{E_0 - E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}}\right)v_1. \end{cases}$$

Indem wir zur Untersuchung des Nullpunktes übergehen, setzen wir an

$$(41) \qquad v_1 = \varrho^\gamma \sum a_\nu \varrho^\nu, \quad v_2 = \varrho^\gamma \sum b_\nu \varrho^\nu$$

mit dem gleichen Exponenten γ, aber mit verschiedenen Koeffizienten a_ν, b_ν. γ bestimmt sich daraus, daß wir in (40) den Koeffizienten von $\varrho^{\gamma-1}$ auf beiden Seiten vergleichen:

$$(\gamma + 1 - k)\,a_0 = \alpha Z b_0, \quad (\gamma + 1 + k)\,b_0 = -\alpha Z a_0.$$

Beim gliedweisen Multiplizieren beider Gleichungen fällt a_0, b_0 heraus und es bleibt

$$(\gamma + 1)^2 - k^2 = -\alpha^2 Z^2,$$

woraus bei richtiger (positiver) Wahl des Vorzeichens der Quadratwurzel folgt:

$$(42) \qquad \gamma = -1 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}.$$

Wir berechnen nun die Rekursionsformel für die a_ν, b_ν, indem wir die Koeffizienten der Potenz $\varrho^{\gamma+\nu-1}$ in den Gln. (40) beiderseits einander gleichsetzen. Dabei führen wir vorübergehend die Abkürzung ein

$$(43) \qquad \varepsilon = \sqrt{\frac{E_0 - E}{E_0 + E}}, \quad \text{mithin} \quad \frac{E_0 - E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} = \varepsilon, \quad \frac{E_0 + E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} = \frac{1}{\varepsilon}$$

und nehmen die Glieder mit a_ν, b_ν nach links, diejenigen mit $a_{\nu-1}, b_{\nu-1}$ nach rechts:

$$(44) \qquad \begin{cases} (\gamma + \nu + 1 - k)\,a_\nu - \alpha Z b_\nu = \tfrac{1}{2}\left(a_{\nu-1} + \dfrac{1}{\varepsilon}b_{\nu-1}\right) \\ (\gamma + \nu + 1 + k)\,b_\nu + \alpha Z a_\nu = \tfrac{1}{2}(b_{\nu-1} + \varepsilon a_{\nu-1}). \end{cases}$$

Hieraus ergibt sich zunächst eine Gleichung für das Verhältnis a_ν/b_ν, wenn wir die zweite Gleichung mit $-1/\varepsilon$ multiplizieren und zur ersten addieren. Dann verschwindet nämlich die Summe der rechten Seiten und man hat:

$$\frac{a_\nu}{b_\nu} = \frac{\varepsilon\alpha Z + (\gamma + \nu + 1 + k)}{\varepsilon(\gamma + \nu + 1 - k) - \alpha Z}. \tag{45}$$

Sodann denken wir uns in (44) ν durch $\nu + 1$ ersetzt und bringen die rechten Seiten einzeln zum Verschwinden, indem wir machen:

$$\frac{a_\nu}{b_\nu} = -\frac{1}{\varepsilon}. \tag{46}$$

Dann verschwinden nach (44) alle folgenden Koeffizienten

$$a_{\nu+1},\ b_{\nu+1};\quad a_{\nu+2},\ b_{\nu+2}\ldots,$$

(46) zusammen mit (45) ist also die Bedingung des Abbrechens unserer Entwicklungen (41). Soll dieses Abbrechen bei dem $n_r$ten Gliede stattfinden, so haben wir in (45, 46) $\nu = n_r$ zu setzen und erhalten:

$$n_r + \gamma + 1 - k - \frac{\alpha Z}{\varepsilon} + \varepsilon\alpha Z + n_r + \gamma + 1 + k = 0, \tag{47}$$

also mit dem Werte (42) von γ bei gehöriger Zusammenziehung

$$n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} = \frac{\alpha Z}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\right). \tag{48}$$

n_r ist der gemeinsame Grad der solcherweise entstehenden Polynomial-Bestandteile von r_1 und r_2. Nach der Bedeutung von ε, Gl. (43), ist

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\right) = \frac{E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} = \left\{\left(\frac{E_0}{E}\right)^2 - 1\right\}^{-1/2}. \tag{49}$$

Gl. (48) besagt also

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{E_0}{E}\right)^2 - 1 &= \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}, \\ \frac{E}{E_0} &= \left\{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right\}^{-1/2}. \end{aligned}\right. \tag{50}$$

Dies ist die wohlbekannte Feinstruktur-Formel aus Bd. I, Kap. V, S. 278, Gl. (26). Sie ist aus der Diracschen Theorie des Elektrons gleichzeitig von Gordon[1]) und Darwin[2]) abgeleitet worden.

---

[1]) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **48**, 11 (1928).
[2]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **118**, 654 (1928).

Beim Vergleich der jetzigen mit der älteren Formel zeigt sich, daß unser jetziges k[1]) die Rolle des früheren n_φ („azimutale Quantenzahl", die ja früher ebenfalls oft mit dem Buchstaben k bezeichnet wurde) übernommen hat, aber mit dem bedeutsamen Unterschiede, daß k sowohl positiver wie negativer Werte fähig ist, während n_φ seiner Natur nach positiv sein mußte. Für die Lage der Feinstruktur-Niveaus hat dieser Unterschied keine Bedeutung, da in (50) k nur quadratisch vorkommt. Aber er hat wichtige Konsequenzen für die Bezifferung der Feinstruktur-Niveaus, wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden. Diese zählen (im allgemeinen) doppelt, wodurch der Weg geöffnet wird für das Verständnis der Dublett-Struktur der Wasserstoff-Terme und ihre Analogie zu den Alkali-Termen.

Daß insbesondere $k = 0$ als Eigenwert auszuschließen ist, erkennen wir äußerlich daran, daß die Energie für $k = 0$ nach (50) imaginär werden würde. Wegen der genaueren Begründung vgl. S. 287.

Über die experimentelle Prüfung der Feinstruktur-Formel sind die Akten immer noch nicht geschlossen. Während sorgsame amerikanische Arbeiten (besonders von W. V. Houston und Schülern) eine kleine Abweichung von der Theorie zu ergeben scheinen, bestätigt eine unter Leitung von Kopfermann[2]) gemachte Arbeit die Formel innerhalb der Fehlergrenze. Die ideale Versuchs-Anordnung wäre nach freundlicher persönlicher Mitteilung von K. W. Meissner die transversale Beobachtung an Wasserstoff-Atomstrahlen, weil hierbei der Doppler-Effekt fast ganz ausgeschaltet wäre. Die Frage, um die es sich dabei letzten Endes handelt, ist die, ob neben der Coulomb-Kraft noch Wechselwirkungen zwischen Proton und Elektron eingehen von der Art, wie sie in der Kernphysik zu betrachten sind.

§ 8

Die Quantenzahlen der Feinstruktur-Niveaus. Nähere Diskussion der Eigenfunktionen

Die Quantenzahlen der Dirac-Theorie, wie sie im vorigen Paragraphen der Reihe nach eingeführt wurden, waren

$$m,\ k,\ n_r.$$

Wir vergleichen sie mit den Quantenzahlen der Schrödinger-Theorie, die wir zum Unterschiede schreiben wollen:

$$\bar{m},\ l,\ \bar{n}_r.$$

[1]) Dirac gebraucht statt k den Buchstaben j (ebenfalls mit doppeltem Vorzeichen). Uns scheint diese Bezeichnung nicht glücklich, da man j auch künftig für die nicht zu entbehrende innere Quantenzahl aufheben muß.

[2]) Maria Heyden, ZS f. Phys. **106**. 499 (1937).

$\bar{m}$ ist ganzzahlig im Gegensatz zu dem halbzahligen m der Dirac-Theorie. Dieser Unterschied hat natürlich seinen Grund in dem Elektronenspin, der das mechanische Moment $\pm \frac{1}{2}$ hat und zu dem Schrödingerschen $\bar{m}$ hinzutritt. Wir deuten das an, indem wir schreiben:

$$m = \bar{m} \pm \tfrac{1}{2}. \tag{1}$$

Der Hauptunterschied zwischen beiden Quanten-Bezifferungen besteht in dem doppelten Vorzeichen von k bei Dirac gegenüber dem positiven Charakter von l bei Schrödinger. Die Zuordnung dieser beiden Quantenzahlen wurde bereits im vorigen Paragraphen durch den Übergang zum nicht-relativistischen Grenzfall aufgezeigt, in dem nach (7. 34) nur die Kugelfunktion mit dem Index $-k$ übrigbleibt, wobei, wie wir wissen, k selbst noch positiv oder negativ sein kann. Daraus ergab sich in (7. 35) der folgende Zusammenhang zwischen unserem jetzigen k und dem Schrödingerschen l:

$$\begin{cases} k = l + 1 \ldots k > 0, \\ |k| = l \qquad \ldots k < 0. \end{cases} \tag{2}$$

Drittens handelt es sich um die Zuordnung zwischen den beiderlei radialen Quantenzahlen $\bar{n}_r$ und n_r. Zu dem Zwecke betrachten wir die Hauptquantenzahl n, die bei Schrödinger den einzelnen Balmerterm, bei Dirac den Termkomplex einer Feinstruktur festlegt. Bei Schrödinger ist

$$n = \bar{n}_r + l + 1, \tag{3a}$$

bei Dirac hat man das Analogon zu n aus dem Nenner der Energieformel (7. 50) für $\alpha \to 0$ abzuleiten; da die darin vorkommende Quadratwurzel aus dem Werte (7. 42) von γ hervorging und daher mit positivem Vorzeichen zu rechnen war, erhält man

$$n = n_r + \sqrt{k^2} = n_r + |k|. \tag{3b}$$

Durch Vergleich mit (3a) folgt nach (2)

$$n_r = \begin{cases} \bar{n}_r \qquad \ldots k > 0, \\ \bar{n}_r + 1 \ldots k < 0. \end{cases} \tag{4}$$

Gl. (3a) zeigt, daß der einzelne Balmerterm unrelativistisch aus n zusammenfallenden Energieniveaus besteht: n_r kann ja bei gegebenem n alle Werte von 0 bis $n - 1$ annehmen; zu jedem $\bar{n}_r$ ist dann l eindeutig bestimmt. Andrerseits scheint (3b) zunächst zu zeigen, daß die zu gegebenem n gehörende Feinstruktur aus $2n$ Energieniveaus (zusammenfallenden oder wenig getrennten) besteht, weil n_r auch hier die Werte von 0 bis $n - 1$ annehmen kann und weil zu jedem n_r zwei im Vorzeichen verschiedene Werte von k gehören. Wir werden aber zeigen, daß der Fall $n_r = 0$ eine Sonderstellung einnimmt, die sich aus der Rekursionsformel (7. 44) ablesen läßt.

Mit $n_r = 0$ werden die Polynomial-Bestandteile in v_1, v_2, Gl. (7. 41), vom nullten Grade, also bez. gleich a_0 und b_0. Nach (7. 44) haben wir dann für a_0, b_0 die beiden Gleichungen zu erfüllen:

$$\text{(5)} \qquad \begin{cases} (\gamma + 1 - k)\, a_0 - \alpha Z\, b_0 = 0, \\ (\gamma + 1 + k)\, b_0 + \alpha Z\, a_0 = 0. \end{cases}$$

Beide Gleichungen geben wegen der Bedeutung von γ in (7. 42) denselben Wert fur das Verhältnis $a_0 : b_0$, nämlich

$$\text{(6)} \qquad \frac{a_0}{b_0} = \frac{\alpha Z}{\sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} - k}.$$

Ferner gilt die Bedingung des Abbrechens (7. 46), namlich:

$$\text{(7)} \qquad \frac{a_0}{b_0} = -\frac{1}{\varepsilon}.$$

Hier ist ε nach (7. 48) positiv, also a_0/b_0 negativ. Nach (6) ist aber a_0/b_0 negativ nur bei positivem k. Zu $n_r = 0$ gehören also nicht zwei im Vorzeichen verschiedene k-Werte, sondern nur der eine positive k-Wert $k = + n$. Daher besteht der Feinstruktur-Komplex nicht aus $2\,n$, sondern nur aus $2\,n - 1$ Energieniveaus, einem einfach zählenden $n_r = 0$ und $n - 1$ doppelt zählenden $n_r = 1, 2, \ldots, n - 1$.

$n_r = 0$ entspricht den Kreisbahnen der älteren Quantentheorie, $n_r = 1, 2, \ldots, n - 1$ den Ellipsenbahnen. Jene gehoren in dem Feinstruktur-Komplex jeweils zum obersten Niveau, diese der Reihe nach zu den tieferen, man vgl. die Fig. 75, 76, S. 293 und 295 in Bd. I. Wir fassen zusammen: Der Komplex der Feinstruktur-Niveaus bei gegebenem n besteht nach Dirac aus einem obersten Niveau, welches einfach zählt, und $n - 1$ tieferen Niveaus, welche doppelt zählen, da sie zu zwei im Vorzeichen verschiedenen k-Werten gehören. Von der hinzukommenden m-Entartung werden wir unten handeln.

Die doppelte Natur dieser Energie-Niveaus von gleichem $|k|$ bleibt zwar im reinen Coulomb-Felde latent. Sie äußert sich aber sofort, wenn ein Magnetfeld oder ein inneratomares Zentralfeld hinzutritt, d. h. im Zeeman-Effekt oder im Falle wasserstoff-unähnlicher Atome, insbesondere der Alkalien. In den Röntgenspektren treten die beim Wasserstoff zusammenfallenden Niveaus (gleiches $|k|$) vermöge verschiedener Abschirmungs-Verhältnisse in den sog. „Abschirmungs-Dubletts" auseinander. Die beim Wasserstoff getrennten Niveaus (verschiedenes $|k|$) behalten in den Röntgenspektren ihren durch die Feinstruktur-Formel gegebenen relativistischen Charakter bei und heißen daher „relativistische Dubletts". Dies wird im einzelnen durch die schon genannten Fig. 75

und 76 in Bd. I erläutert. Die Beschriftung n_φ links in diesen Figuren weist auf den Zusammenhang hin zwischen der Diracschen Quantenzahl k und der früheren „azimutalen Quantenzahl“ n_φ, von dem schon am Ende des vorigen Paragraphen die Rede war.

Die nächste Tabelle zeigt für die Hauptquantenzahl $n = 3$, also den Anfangsterm von H_α, nochmals die gegenseitige Zuordnung von k, l und n_r, wie sie bereits in den Gln. (2), (3) und (4) zum Ausdruck kam. Außerdem gibt sie in den beiden letzten Spalten den Zusammenhang mit der üblichen Bezeichnung der Alkaliterme: Das oberste Niveau der Wasserstoff-Feinstruktur entspricht dem Term $D_{5/2}$; in dem zweiten Niveau fallen die Terme $D_{3/2}$ und $P_{3/2}$ zusammen, in dem untersten die Terme $P_{1/2}$, $S_{1/2}$. In der letzten Spalte ist die „innere Quantenzahl“ j (besser Quantenzahl des gesamten Drehimpulses) angegeben.

n	n_r	$\lvert k \rvert$	k	l	Term	j
3	0	3	$+3$	2	D	$5/2$
	1	2	-2	2		$3/2$
			$+2$	1	P	$3/2$
	2	1	-1	1		$1/2$
			$+1$	0	S	$1/2$

Wir wollen zeigen, daß diesem j eine legitime Stelle in der Dirac-Theorie zukommt, im Gegensatz zu dem aus der Schrödinger-Theorie entlehnten, in der Dirac-Theorie illegitimen l (Quantenzahl des Bahnumlaufes).

Zu dem Ende betrachten wir den Operator N des Gesamt-Drehimpulses, Gl. (7. 3), und gehen zum „Quadrat desselben“

$$N^2 = N_1^2 + N_2^2 + N_3^2$$

über. Nach (7. 3) ist mit Benutzung der Rechenregeln (7. 4a):

$$N^2 = -\hbar^2 \{[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2 + ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\,\tau - \tfrac{3}{4}\}. \tag{8}$$

Ferner betrachten wir den Operator K aus (7. 5)

$$K = \hbar\,\{([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\,\tau - 1\}\,\gamma_4 .$$

und bilden sein Quadrat, abermals mit Benutzung der Rechenregeln (7. 4a)

$$K^2 = \hbar^2 \{-([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})^2 - 2\,([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\,\tau + 1\}.$$

Der erste Term der Klammer wurde in (7. 22b) ausgerechnet. Durch Einsetzen des dortigen Resultates ergibt sich

$$K^2 = \hbar^2 \{-[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]^2 - ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\,\tau + 1\}. \tag{9}$$

Indem man (8) von (9) subtrahiert, erhält man

$$K^2 - N^2 = \left(1 - \tfrac{3}{4}\right) \hbar^2 = \tfrac{1}{4}\, \hbar^2,\; N^2 = K^2 - \tfrac{1}{4}\, \hbar^2. \tag{10}$$

Nach (7. 14) war $- k\, \hbar$ der Eigenwert von K: also ist $k^2 \hbar^2$ der Eigenwert von K^2. Daraus folgt nach (10), wenn wir die eigentlich beiderseits hinzuzufügenden Eigenfunktionen in den folgenden Gleichungen weglassen:

$$N^2 = \left(k^2 - \tfrac{1}{4}\right) \hbar^2 = \left(|k| - \tfrac{1}{2}\right)\left(|k| + \tfrac{1}{2}\right) \hbar^2. \tag{11}$$

Setzen wir

$$j = |k| - \tfrac{1}{2}, \tag{12}$$

so haben wir also

$$N^2 = j\,(j + 1)\, \hbar^2. \tag{13}$$

Durch (12) ist j in der Dirac-Theorie legitimiert, nämlich auf unsere ursprüngliche Quantenzahl k zurückgeführt; dagegen war j in der Schrödinger-Theorie oder der älteren Quantentheorie ein Fremdling, nur eingeführt durch die besondere Vorstellung des Spins und seiner $\pm$-Orientierung nach dem Bahnmoment l. Die dort postulierte zweideutige Beziehung

$$j = \begin{cases} l + \frac{1}{2} \\ l - \frac{1}{2} \end{cases} \tag{14}$$

wird bei Dirac in einfachster Weise zurückgeführt auf das doppelte Vorzeichen von k. In der Tat geht (12) in (14) über mit Rücksicht auf die Zuordnung (2) von k und l: für $k \gtrless 0$ erhält man aus (12) $l + 1 - \frac{1}{2}$ bzw. $l - \frac{1}{2}$.

Gl. (13) besagt, daß das Quadrat des Gesamt-Drehimpulses N (Bahnimpuls + Spin) in der Dirac-Theorie durch j in derselben Weise gequantelt wird, wie das Quadrat des Bahnimpulses M in der Schrödinger-Theorie durch l. In der Tat fanden wir in Kap. III, Gl. (3. 35) und (3. 38) (wir schreiben jetzt l statt L):

$$M^2 = l\,(l + 1)\, \hbar^2. \tag{15}$$

Bisher haben wir nur das Skelett der Eigenfunktionen, ihre Quantenzahlen, betrachtet. Wir wenden uns nun zu den Eigenfunktionen selbst und fassen ihre im vorigen Paragraphen entwickelte analytische Darstellung in vereinfachter Form zusammen.

Indem wir (7. 29) in (7. 27) einsetzen, entsteht zunächst:

$$\chi_{\pm} = \Big\{ P_{\mp k}^{m - \frac{1}{2}}\, e^{\gamma_{12}\left(m - \frac{1}{2}\right)\varphi}\, \gamma_{31}\left(\mp k - m + \tfrac{1}{2}\right) + P_{\mp k}^{m + \frac{1}{2}}\, e^{-\gamma_{12}\left(m + \frac{1}{2}\right)\varphi} \Big\}\, b_{\pm}. \tag{16}$$

Hier setzen wir b_+ aus (7. 31) ein und bilden:

$$(17) \qquad (1+\gamma_4)\chi_+ = \{P^{m-\frac{1}{2}}_{-k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi}\,\gamma_{31}(-k-m+\tfrac{1}{2}) + P^{m+\frac{1}{2}}_{-k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi}\}\, R_1\,(1+\gamma_4)$$

$$(18) \qquad (1-\gamma_4)\chi_- = -\{P^{m-\frac{1}{2}}_{k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi}\,\gamma_{31}(k-m+\tfrac{1}{2}) + P^{m+\frac{1}{2}}_{k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi}\}\,\gamma_3 R_2\,(1+\gamma_4).$$

Hierzu ist zu bemerken, daß $1+\gamma_4$ über die $\{\}$ in der ersten dieser Gleichungen hinübergeschoben werden durfte, ebenso $1-\gamma_4$ über die $\{\}$ in der zweiten, daß sich aber $1-\gamma_4$ beim Hinüberschieben über γ_3 in $1+\gamma_4$ ändert. In der Summe haben wir also nach (7. 19)

$$(19) \qquad \psi = \left| \begin{matrix} \{P^{m-\frac{1}{2}}_{-k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi}\,\gamma_{31}(-k-m+\tfrac{1}{2}) \\ \quad + P^{m+\frac{1}{2}}_{k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi}\}\, R_1 \\ -\{P^{m-\frac{1}{2}}_{k}\, e^{\gamma_{12}(m-\frac{1}{2})\varphi}\,\gamma_{31}(k-m+\tfrac{1}{2}) \\ \quad + P^{m+\frac{1}{2}}_{k}\, e^{-\gamma_{12}(m+\frac{1}{2})\varphi}\}\,\gamma_3 R_2 \end{matrix} \right| (1+\gamma_4).$$

Hier müssen wir eine Einschaltung machen betr. die zulässigen Werte der Quantenzahl m. Nach einem wohlbekannten Schema (vgl. z. B. die Fig. 29 und 30 aus Bd. I, S. 133 und 134) ist m die Komponente des gesamten Drehimpulses in einer vorgegebenen Richtung und j [bzw. $\sqrt{j(j+1)}$] der Betrag desselben. Mithin erwarten wir:

$$(20) \qquad j = m_{\max}, \quad -j = m_{\min}.$$

Nur für die Zwischenwerte $|m| \leqq j$ stellt (19) eine Lösung der Dirac-Gleichung dar. Das hängt damit zusammen, daß die bei der Ableitung von (19) benutzten Kugelfunktions-Relationen in Zusatz 15 nicht für beliebige obere Indizes der Kugelfunktionen gültig sind.

Übrigens bemerke man, daß der Ausdruck (19) für $|m| > j$ im allgemeinen identisch verschwindet, weil dann teils die Kugelfunktionen selbst, teils die sie in (19) multiplizierenden Quantenzahl-Faktoren Null werden.

Wir müssen jetzt die radialen Teile R_1, R_2 in (18) näher ins Auge fassen, wobei wir uns nunmehr auf das Kepler-Problem spezialisieren (alles Vorhergehende galt für ein beliebiges sphärisch-symmetrisches Poten-

tial). Die Struktur von R_1, R_2 ist in den Gln. (7. 39), (7. 41), (7. 42) enthalten; durch Zusammenfassung derselben erhält man

$$\left.\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\right\} = e^{-\frac{\varrho}{2}} \varrho^{-1+\sqrt{k^2-\alpha^2 Z^2}} \left\{\begin{matrix} P_1(\varrho) \\ P_2(\varrho). \end{matrix}\right. \tag{21}$$

$$\left\{\begin{aligned} &\varrho = \frac{2r}{\hbar c}\sqrt{E_0^2 - E^2}, \\ &P_1, P_2 = \text{Polynome vom Grade } n_r \text{ in } \varrho. \end{aligned}\right. \tag{21a}$$

Dabei möge man sich in ϱ die Energie E nach der Feinstrukturformel (7. 50) durch α, E_0 und die Quantenzahlen k, n_r ausgedrückt denken.

Der erste Faktor rechts in (21) zeigt, daß im Unendlichen die radialen Dirac-Funktionen von derselben Ordnung verschwinden wie die radialen Schrödinger-Funktionen, nämlich exponentiell, und zwar um so stärker, je kleiner die Hauptquantenzahl ist.

Der zweite Faktor in (21) bewirkt, daß alle R bei $r = 0$ verschwinden, sofern

$$k = \pm 2, \pm 3, \ldots$$

Nur für $k = \pm 1$ ergibt sich eine schwache Unendlichkeitsstelle von der Ordnung $\varrho^{-\eta}$, wo

$$\eta = 1 - \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2} = \tfrac{1}{2}\alpha^2 Z^2 + \cdots \tag{22}$$

Widerspricht dies den Bedingungen des Problems, d. h. dem im allgemeinen zu fordernden stetigen Verhalten der Eigenfunktionen? Offenbar nicht, denn sonst wären beim Wasserstoff alle[1]) S- und $P_{1/2}$-Terme, die nach der Tabelle von S. 283 zu $k = \pm 1$ gehören, unmöglich.

Für die eigentliche Begründung verweisen wir zunächst darauf, daß trotz der Singularität (22) die Normierung der Eigenfunktion keine Schwierigkeit macht, da der Integrand des Normierungsintegrals (3. 12) wegen $d\tau = r^2 dr$ für $r = 0$ keineswegs in unzulässiger Weise unendlich wird, sondern sogar verschwindet.

Aber die Normierbarkeit an sich ist noch kein hinreichendes Kriterium für die Zulässigkeit einer Singularität in der Eigenfunktion. Um dies zu erkennen, gehen wir vorübergehend auf den unrelativistischen Fall des Kepler-Problems zurück, nämlich auf die Schrödingersche Eigenfunktion mit negativem Exponenten -1 im Nullpunkte. In Gl. (II. 1. 7b) fanden wir als Lösung der charakteristischen Gleichung die Wurzeln

$$l \text{ und } -l-1,$$

---

[1]) $k = +1$ gehört nicht nur zum Grundzustand $1\,S$, sondern zu allen Termen $n\,S$; ebenso $k = -1$ nicht nur zum tiefsten Term $2\,P_{1/2}$, sondern zu allen Termen $n\,P_{1/2}$. Z. B. war ja die in Rede stehende Tabelle insbesondere für $n = 3$ angeschrieben.

von welch letzteren zwar die Werte $-2, -3, \ldots$ wegen mangelnder Normierbarkeit unzulässig sind, nicht aber der Wert -1. Trotzdem muß auch dieser ausgeschlossen werden, wie schon daraus hervorgeht, daß das System der Schrödingerschen Eigenfunktionen mit $l = 0, 1, 2, \ldots$ in sich vollständig ist (d. h. zur Darstellung eines willkürlichen Anfangszustandes ausreicht), also keine Erweiterung zuläßt.

Den physikalischen Grund hierfür sehen wir in folgendem: Wenn wir die Singularität des in unser Problem eingeführten Potentials $V = -e^2 Z/r$ zum Verschwinden bringen, indem wir z. B. $Z \to 0$ gehen lassen, so muß auch die Singularität in der Wellenfunktion verschwinden. Das ist nun bei einer unrelativistischen Lösung[1]) mit $l = -1$ nicht der Fall. Sie geht vielmehr bei dem genannten Grenzübergang in die Funktion a/r über, wobei also die Singularität im Nullpunkte erhalten bleibt. Das ist sicher gegen die Meinung des Begriffs der Eigenfunktionen. Diese Lösung ist daher auszuschließen.

Dagegen wird in unserer relativistischen Lösung mit $k = \pm 1$ der in (22) angeschriebene Grad des Unendlichwerdens bei dem in Rede stehenden Grenzübergang tatsächlich gleich Null:

$$\eta \to 1 - 1 \quad \text{für} \quad Z \to 0.$$

Indem wir also außer der Normierungs-Bedingung die weitergehende Forderung stellen, daß beim Verschwinden der in der Wellengleichung vorkommenden Singularität auch die Singularität in der Eigenfunktion verschwinden soll, rechtfertigen wir das Unendlichwerden unserer Eigenfunktionen R_1, R_2 für $\varrho = 0$ und erkennen die Eigenwerte $k = \pm 1$ als zulässig an. Das Unendlichwerden der Eigenfunktionen erweist sich hier nur als Folge der unphysikalischen Schematisierung des Kraft-Ansatzes. Wenn wir die Unendlichkeits-Stelle bei $r = 0$ im Potential abrunden würden, so würde auch die Unendlichkeits-Stelle in der Eigenfunktion fortfallen.

Dieselbe Schlußweise zeigt dann aber auch an, daß der Wert $k = 0$ als Eigenwert unzulässig ist. Denn in diesem Falle hätten wir statt (22)

$$\text{(22a)} \qquad \eta = 1 \pm i\alpha Z \quad \text{also} \quad \eta \to 1 \;\text{für}\; Z \to 0,$$

was wir ausschließen müssen. Diese Bemerkung ist wesentlich zur abschließenden Begründung der in (7. 25) gegebenen Aufzählung der Eigenwerte von k.

---

[1]) Diese ist mit logarithmischen Gliedern anzusetzen, vgl. Zusatz 2 bei Gl (7) und entspricht, wenn sie im Unendlichen verschwinden soll, keinem ganzen Werte des Energieparameters (II. 1. 9a). Beim Grenzübergang $Z \to 0$ verschwinden die logarithmischen Glieder und es bleibt nur das erste Glied der Potenzreihe ohne Logarithmus übrig, nämlich das im Text angegebene Glied a/r.

Dieselben Gesichtspunkte führen auch zur Ablehnung einer von Temple[1]) vorgeschlagenen Erklärung des Neutrons. In der Tat besitzt die in dieser Erklarung herangezogene Losung der iterierten Dirac-Gleichung eine Singularitat, die mit $Z \to 0$ nicht verschwindet, die also einer legitimen Eigenfunktion nicht zukommt.

Wir kommen jetzt zu dem letzten Faktor der Darstellung (21), nämlich zu den Polynomen P_1, P_2, welche in (7. 41) dargestellt waren durch die abbrechenden Reihen

$$P_1 = \sum a_\nu \varrho^\nu, \qquad P_2 = \sum b_\nu \varrho^\nu.$$

Im Prinzip sind sie durch die Rekursionsformeln (7. 44) bereits gegeben, um aber ihren analytischen Ausdruck zu finden, ist es bequemer, auf die Differentialgleichungen (7. 40) zuruckzugreifen und diese durch Abspaltung des Faktors ϱ^λ von r_1, r_2 auf P_1, P_2 umzurechnen. Man erhält so:

$$(23) \qquad \begin{cases} \varrho P_1' + \left(-k + \sqrt{} - \frac{\varrho}{2}\right) P_1 = \left(\alpha Z + \frac{\varrho}{2\varepsilon}\right) P_2 & \Big| \ \varepsilon \\ \varrho P_2' + \left(+k + \sqrt{} - \frac{\varrho}{2}\right) P_2 = \left(-\alpha Z + \frac{\varepsilon}{2}\varrho\right) P_1 & \Big| \ 1 \end{cases}$$

$\sqrt{}$ bedeutet hier und im folgenden die positive Zahl $\sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}$, ε ist die Abkurzung aus (7. 43).

Man multipliziere, wie angedeutet, die erste Gl. (23) mit ε, die zweite mit 1, addiere bzw. subtrahiere und setze

$$(24) \qquad P_2 + \varepsilon P_1 = Q_1, \quad P_2 - \varepsilon P_1 = Q_2,$$

woraus sich berechnet

$$(25) \qquad P_1 \pm \varepsilon P_2 = \frac{1 \pm \varepsilon^2}{2\varepsilon} Q_1 - \frac{1 \mp \varepsilon^2}{2\varepsilon} Q_2.$$

Dann erhält man statt (23) einfacher:

$$(26) \qquad \begin{cases} \varrho Q_1' + \left(\sqrt{} + \alpha Z \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} - \varrho\right) Q_1 = q_1 Q_2, \\ \varrho Q_2' + \left(\sqrt{} - \alpha Z \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon}\right) Q_2 = q_2 Q_1, \\ q_1 = -k + \alpha Z \frac{1+\varepsilon^2}{2\varepsilon}, \quad q_2 = -k - \alpha Z \frac{1+\varepsilon^2}{2\varepsilon}. \end{cases}$$

Nachdem jetzt die rechten Seiten ϱ nicht mehr enthalten, kann man leicht von den simultanen Gleichungen erster Ordnung fur Q_1 und Q_2 zu einer Gleichung zweiter Ordnung fur Q_1 oder Q_2 ubergehen. Man braucht nur z. B.

[1]) G. Temple, Proc. R. Soc. **145**, 344 (1934).

Q_2 und Q_2' aus der ersten Gl. (26) auszurechnen und in die zweite einzusetzen, um Q_2 zu eliminieren. Im Resultat hebt sich ein Faktor ϱ heraus und man erhält nach kurzer Rechnung:

$$(27)\quad \begin{cases} \varrho Q_1'' + (2\sqrt{\;} + 1 - \varrho) Q_1' - \left(\sqrt{\;} + 1 - \alpha Z \dfrac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon}\right) Q_1 = 0. \\ \varrho Q_2'' + (2\sqrt{\;} + 1 - \varrho) Q_2' - \left(\sqrt{\;} \qquad - \alpha Z \dfrac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon}\right) Q_2 = 0. \end{cases}$$

Beide Gleichungen sind von der Form der „Differentialgleichung der konfluenten hypergeometrischen Funktion“, vgl. Kap. II, § 2, Gl. (20), (22). Bezeichnen wir diese allgemein mit $F(a, c, \varrho)$, so heißt ihre Differentialgleichung

$$\varrho F'' + (c - \varrho) F' - aF = 0.$$

Wir haben also

$$(28)\quad \begin{cases} Q_1 = 2\varepsilon F\left(\sqrt{\;} - \alpha Z \dfrac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} + 1,\ 2\sqrt{\;} + 1,\ \varrho\right). \\ Q_2 = 2\varepsilon A F\left(\sqrt{\;} - \alpha Z \dfrac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon},\ 2\sqrt{\;} + 1,\ \varrho\right). \end{cases}$$

Die beiden letzten Argumente sind in beiden Funktionen gleich, das erste ist in Q_1 um eine Einheit größer als in Q_2. Den Faktor von F in Q_1 haben wir (willkürlicher- aber bequemerweise) gleich 2ε gesetzt. Das Verhältnis A der Faktoren von Q_2 und Q_1 ergibt sich dann aus (26). Am einfachsten setzt man $\varrho = 0$ und findet aus der ersten oder zweiten dieser Gleichungen

$$(28\text{a})\qquad -A = \frac{\sqrt{\;} + \alpha Z \dfrac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon}}{k - \alpha Z \dfrac{1+\varepsilon^2}{2\varepsilon}} = \frac{k + \alpha Z \dfrac{1+\varepsilon^2}{2\varepsilon}}{\sqrt{\;} - \alpha Z \dfrac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon}}.$$

Aus der Form des ersten Arguments von Q_1 oder Q_2 lesen wir von neuem unsere Feinstruktur-Formel ab. Soll nämlich die hypergeometrische Reihe bei einer bestimmten Potenz, sagen wir bei der n_r-ten, abbrechen, so muß nach dem Bildungsgesetz ihrer Koeffizienten $a + n_r$ verschwinden, also a gleich der negativen ganzen Zahl $-n_r$ werden. Diese Forderung liefert, angewandt auf Q_2:

$$(28\text{b})\quad \sqrt{\;} - \alpha Z \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} = -n_r, \quad \text{oder} \quad (28\text{c})\quad n_r + \sqrt{\;} = \frac{\alpha Z}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\right)$$

(28c) ist aber genau die Gl. (7. 48), aus der wir die Feinstruktur-Formel entwickelt hatten. Zugleich vereinfachen sich hierdurch die Ausdrücke von Q_1, Q_2. Man hat statt (28)

$$(29)\quad \begin{cases} Q_1 = 2\varepsilon F(-n_r + 1,\ 2\sqrt{\;} + 1,\ \varrho), \\ Q_2 = 2\varepsilon A F(-n_r,\ 2\sqrt{\;} + 1,\ \varrho). \end{cases}$$

Q_2 ist vom Grade n_r, Q_1 vom Grade $n_r - 1$. Unsere Ausgangs-Polynome P_1, P_2 werden beide vom Grade n_r, wie wir es in § 7 verlangt hatten. Man hat nämlich nach (24)

$$(30) \qquad P_1 = \frac{1}{2\varepsilon}(Q_1 - Q_2), \quad P_2 = \tfrac{1}{2}(Q_1 + Q_2).$$

Unsere Darstellung (21) für die radialen Eigenfunktionen R_1, R_2 nimmt beim Einsetzen dieser Werte von P_1, P_2 ihre definitive Form an.

Als Beispiel wollen wir den einfachsten Fall, nämlich den Grundzustand des Wasserstoffs $n = 1$ behandeln. Hier ist $k = +1$ und nach (3 b) $n_r = 0$. Daraus folgt nach (29) $Q_2 = 2\varepsilon A$. Dagegen wäre Q_1, ebenfalls nach (29), keine abbrechende hypergeometrische Reihe, wie wir es doch allgemein verlangt haben; denn der erste Parameter a ist keine negative ganze Zahl, sondern vielmehr $+1$. Dies ist aber deshalb keine Schwierigkeit, weil der bei Q_2 stehende Faktor A unendlich groß ist. Es wird nämlich wegen $n_r = 0$ nach (28 b) der Nenner im letzten Gliede von (28 a) gleich Null, also in der Tat $A = \infty$. Daher verschwindet Q_1 gegen Q_2 und aus (30) folgt:

$$P_1 = -A, \quad P_2 = \varepsilon A.$$

Somit nach (21) und (21 a), wenn wir einen Normierungsfaktor N hinzufügen und in diesen A aufnehmen:

$$(31) \qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \Big\} = \Big\{ \begin{matrix} -N \\ N\varepsilon \end{matrix} \Big\} e^{-\frac{\varrho}{2}} \varrho^{-1+\sqrt{1-\alpha^2 Z^2}}, \qquad \varrho = \frac{2r}{\hbar c}\sqrt{E_0^2 - E^2}.$$

Im nicht-relativistischen Grenzfalle

$$\alpha \to 0, \quad \varepsilon \to 0$$

wird, wie es sein muß,

$$R_1 = R = -N e^{-\varrho/2}$$

und, in Übereinstimmung mit (7. 34)

$$R_2 = 0.$$

Schließlich betrachten wir die Abhängigkeit der Eigenfunktion ψ von den γ-Einheiten, wobei wir die Darstellung (19) zugrunde legen wollen.

Die beiden ersten Zeilen in (19) enthalten, wenn wir die Exponentialfunktionen nach (7. 18) in cos und sin aufgelöst denken, die Einheiten

$$1, \gamma_{12}, \gamma_{31}, \gamma_{23},$$

und zwar linear; dieser Teil der Funktion gehört also zu einer Quaternionengruppe. Die beiden letzten Zeilen enthalten die aus den vorigen durch Multiplikation mit γ_3 hervorgehenden Einheiten

$$\gamma_3, \gamma_{123}, \gamma_1, \gamma_2,$$

die zusammen mit den vorigen eine Biquaternionen-Gruppe bilden. Auf diese Untergruppe ist durch das rechtsseitige Heraussetzen des Nullteilers $1 + \gamma_4$ die ursprüngliche volle Gruppe von 16 Einheiten bereits reduziert.

Wir vervollständigen diese Reduktion, indem wir rechter Hand in (19) $1 + \gamma_4$ ersetzen durch den Nullteiler Γ aus (5. 30). Dies ist ohne weiteres erlaubt, weil unser ψ ja noch nicht normiert ist. Wir wissen (S. 246), daß durch den in Γ enthaltenen Faktor $1 + i\gamma_{12}$ eine abermalige Reduktion der Einheiten auf die Hälfte erreicht wird. Wir verfolgen dies im einzelnen. Es wird, wenn man abkürzend $\alpha = (m + \frac{1}{2})\,\varphi$ bzw. $= (m - \frac{1}{2})\,\varphi$ setzt:

$$(32)\quad \begin{cases} e^{-\gamma_{12}\alpha}(1 + i\gamma_{12}) = (\cos\alpha - \gamma_{12}\sin\alpha)(1 + i\gamma_{12}) \\ \qquad\qquad\qquad\quad = (\cos\alpha + i\sin\alpha)(1 + i\gamma_{12}) = e^{+i\alpha}(1 + i\gamma_{12}); \\ e^{\gamma_{12}\alpha}\gamma_{31}(1 + i\gamma_{12}) = \gamma_{31}e^{-\gamma_{12}\alpha}(1 + i\gamma_{12}) = \gamma_{31}e^{+i\alpha}(1 + i\gamma_{12}). \end{cases}$$

Erst bei dieser Reduktion wird also die imaginäre Einheit in unsere Eigenfunktion eingeführt, dafür verschwindet γ_{12} aus den Exponenten. Aus (19) wird

$$(33)\qquad \psi = \left[\begin{aligned} &\left\{\gamma_{31} P^{m-\frac{1}{2}}_{-k}\, e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\,(-k - m + \tfrac{1}{2}) \right. \\ &\qquad \left. + P^{m+\frac{1}{2}}_{-k}\, e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\right\} R_1 \\ &+ \left\{\gamma_{31} P^{m-\frac{1}{2}}_{k}\, e^{i(m-\frac{1}{2})\varphi}\,(k - m + \tfrac{1}{2}) \right. \\ &\qquad \left. + P^{m+\frac{1}{2}}_{k}\, e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi}\right\} \gamma_3 R_2 \end{aligned}\right] \Gamma.$$

$$(33\,\text{a})\qquad \Gamma = \tfrac{1}{4}(1 + \gamma_4)(1 + i\gamma_{12}).$$

Diese Darstellung ist mit der von Sauter[1]) gegebenen in allem Wesentlichen identisch. Sie enthält innerhalb der [ ] nur noch die Einheiten der aus γ_1 und γ_3 gebildeten Quaternionengruppe

$$1 \quad \gamma_1 \quad \gamma_3 \quad \gamma_{31},$$

jede multipliziert mit einer γ-freien Funktion, die wir bzw.

$$(34)\qquad \psi_1 \quad \psi_2 \quad \psi_3 \quad \psi_4$$

nennen wollen. Man kann also statt von der einen Dirac-Funktion (33) sprechen von den vier simultanen Dirac-Funktionen (34). Damit gewinnen wir den Anschluß an die gewöhnliche Darstellungsweise der

[1]) Gl. (12) in Bd. **63**, l. c. S. 252; Sauter schreibt im Index der Kugelfunktionen $k - 1$ statt $-k$ in Übereinstimmung mit unserer Verabredung bei Gl. (7. 24). Die Symmetrie der Formel kommt aber vielleicht besser zum Ausdruck, wenn man $-k$ beibehält. Es sei auch auf eine spätere Arbeit von Sauter verwiesen: Zeitschr. f. Phys. **97**. 777 (1935).

Dirac-Theorie mittels vierreihiger Matrizen, über die wir in Zusatz 13 handeln werden. In diesem Sinne schreiben wir:

$$\psi = \{\psi_1 + \gamma_1 \psi_2 + \gamma_3 \psi_3 + \gamma_{31} \psi_4\} \, \Gamma. \tag{35}$$

Die Funktionen $\psi_1 \ldots \psi_4$ hängen dabei ersichtlich noch von dem zur Reduktion gewählten, in der Matrizen-Schreibweise ein für allemal unterdrückten Nullteiler Γ ab.

Ebenso wie von vier Dirac-Funktionen spricht man gewöhnlich von vier Diracschen Differentialgleichungen, die dann γ-frei erscheinen. Von unserem Standpunkte aus kommt man zu ihnen, wenn man die Dirac-Gleichung (7. 1) ihrerseits mit dem Nullteiler Γ reduziert:

$$[(\vec{\gamma}\ \mathrm{grad})\ \psi + (\gamma_4 k_4 + k_0)\ \psi]\, \Gamma = 0. \tag{36}$$

Für ψ denke man sich (35) eingeführt. Man kann dann zunächst γ_4 aus der [ ] entfernen, indem man es über ψ hinüberschiebt und mit dem Faktor $1 + \gamma_4$ von Γ vereinigt:

$$\gamma_4 (\psi_1 + \gamma_1 \psi_2 + \gamma_3 \psi_3 + \gamma_{31} \psi_4)\, \Gamma = (\psi_1 - \gamma_1 \psi_2 - \gamma_3 \psi_3 + \gamma_{31} \psi_4)\, \Gamma. \tag{36a}$$

Ferner kann man das Glied mit γ_2 in der [ ] folgendermaßen umformen:

$$\gamma_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \psi \Gamma = \frac{\partial}{\partial x_2} (\psi_1 - \gamma_1 \psi_2 - \gamma_3 \psi_3 + \gamma_{31} \psi_4)\, \gamma_2 \Gamma.$$

Schreibt man hier auf der rechten Seite

$$\gamma_2 = -i \gamma_1 (i \gamma_{12})$$

und multipliziert $i \gamma_{12}$ in den rechts folgenden Faktor Γ, $-i \gamma_1$ in die links davor stehende Klammer, so entsteht:

$$-i \frac{\partial}{\partial x_2} (-\psi_2 + \gamma_1 \psi_1 + \gamma_3 \psi_4 - \gamma_{31} \psi_3)\, \Gamma.$$

Daraufhin erhält man, indem man auch noch $\gamma_1 \partial \psi / \partial x_1$ und $\gamma_3 \partial \psi / \partial x_3$ ausmultipliziert:

$$\begin{aligned} (\vec{\gamma}\ \mathrm{grad})\ \psi \Gamma = & \frac{\partial}{\partial x_1} (\psi_2 + \gamma_1 \psi_1 - \gamma_3 \psi_4 - \gamma_{31} \psi_3)\, \Gamma \\ & - i \frac{\partial}{\partial x_2} (-\psi_2 + \gamma_1 \psi_1 + \gamma_3 \psi_4 - \gamma_{31} \psi_3)\, \Gamma \\ & + \frac{\partial}{\partial x_3} (\psi_3 + \gamma_1 \psi_4 + \gamma_3 \psi_1 + \gamma_{31} \psi_2)\, \Gamma. \end{aligned} \tag{36b}$$

Im ganzen hat man nach (36) und (36a, b), wenn man die Faktoren von 1, γ_1, γ_3, γ_{31} einzeln Null setzt:

$$
(37)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + i\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\psi_2 + \frac{\partial}{\partial x_3}\psi_3 + (k_4 + k_0)\,\psi_1 = 0,\\
&\left(\frac{\partial}{\partial x_1} - i\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\psi_1 + \frac{\partial}{\partial x_3}\psi_4 + (-k_4 + k_0)\,\psi_2 = 0,\\
-&\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + i\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\psi_4 + \frac{\partial}{\partial x_3}\psi_1 + (-k_4 + k_0)\,\psi_3 = 0,\\
-&\left(\frac{\partial}{\partial x_1} - i\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\psi_3 + \frac{\partial}{\partial x_3}\psi_2 + (k_4 + k_0)\,\psi_4 = 0,
\end{aligned}\right.
$$

also in der Tat vier γ-freie, simultane Differentialgleichungen für die vier Funktionen $\psi_1 \ldots \psi_4$, in denen noch nach (7. 2) zu setzen ist

$$
(37\,a)\quad \left\{\begin{aligned}
k_4 + k_0 &= \frac{1}{\hbar c}(E_0 - E + V),\\
-k_4 + k_0 &= \frac{1}{\hbar c}(E_0 + E - V).
\end{aligned}\right.
$$

Entsprechende Gleichungen erhält man auch für den allgemeinen Fall mit Vektorpotential und Zeitabhängigkeit, wo dann auch Differentiationen $\partial/\partial x_4$ auftreten werden. Aber die Form dieser Gleichungen ist schwer zu behalten und hängt überdies von der Wahl unseres Nullfaktors Γ (oder, was dasselbe ist, von der Matrizen-Darstellung der γ) ab, die noch in mannigfacher Weise variiert werden kann. Deshalb haben wir unser an Sauter anschließendes Verfahren mit allgemeinen, nur nachträglich reduzierten γ-Einheiten vorgezogen.

§ 9.

Orthogonalität und Normierung, Auswahlregeln

Wir schreiben die Lösung der Dirac-Gleichung in der Form (8. 35) und entnehmen die Bedeutung der $\psi_1 \ldots \psi_4$ aus (8. 33). Dabei ersetzen wir aber von jetzt ab bequemerweise P_{-k} (unter der Annahme $k > 0$, vgl. S. 273) durch P_{k-1} und fügen einen (reellen, γ-freien) Normierungsfaktor N hinzu.

$$
(1)\quad \psi = N\{\psi_1 + \gamma_1\psi_2 + \gamma_3\psi_3 + \gamma_{31}\psi_4\}\,\Gamma.
$$

$$
(2)\quad \left\{\begin{aligned}
\psi_1 &= P_{k-1}^{m+\frac12}\, e^{i(m+\frac12)\varphi} R_1,\\
\psi_2 &= (k - m + \tfrac12)\, P_k^{m-\frac12}\, e^{i(m-\frac12)\varphi} R_2,\\
\psi_3 &= -\, P_k^{m+\frac12}\, e^{i(m-\frac12)\varphi} R_2,\\
\psi_4 &= (-k - m + \tfrac12)\, P_{k-1}^{m-\frac12}\, e^{i(m-\frac12)\varphi} R_1.
\end{aligned}\right.
$$

Die R_1, R_2 sind als reelle, γ-freie Funktionen gegeben durch (8. 21), (8. 30) und (8. 29); unter Γ verstehen wir den auf 1 normierten, in sich vertauschbaren und selbstadjungierten Nullteiler aus (5. 30). Die zu ψ adjungierte Wellenfunktion $\bar{\psi}$ wird nach den Regeln (3. 10a, b) gebildet (Vertauschung der Reihenfolge der γ und Vorzeichenumkehr bei i, $\gamma_1 . \gamma_2 . \gamma_3$). Also

$$\bar{\psi} = N\Gamma\{\psi_1^* - \gamma_1\psi_2^* - \gamma_3\psi_3^* + \gamma_{13}\psi_4^*\}. \tag{3}$$

Die Grundlage für alles Folgende bildet der Viererverktor aus (3. 6)

$$S_\alpha = \bar{v}\gamma_\alpha u, \tag{4}$$

durch den nach (3. 14) Strom und Dichte bestimmt sind gemäß

$$\vec{j}\Gamma = ic(S_1, S_2, S_3),\ \varrho\,\Gamma = S_4. \tag{4a}$$

Die in (4) eingehenden zeitabhängigen Wellenfunktionen u, v mögen zu im allgemeinen verschiedenen, aber stationären Zuständen gehören. Wir setzen

$$u = \psi e^{-i\omega_1 t}, \quad v = \chi e^{+i\omega_2 t}, \tag{5}$$

wo ψ durch (1) und (2) gegeben ist, $\bar{\chi}$ durch (3) bei Vertauschung von $\psi_1^* \ldots \psi_4^*$ mit $\chi_1^* \ldots \chi_4^*$; die Normierungsfaktoren seien N_1, N_2 bei ψ bzw. χ.

Die reduzierten Ausdrücke von Dichte und Strom haben wir schon in § 5, Gl. (36) bis (39) gebildet. Wir lassen den Zeitfaktor $\exp\{i(\omega_2 - \omega_1)t\}$ sowie den Nullteiler Γ fort und schreiben nach (5. 36)

$$\varrho = N_1 N_2 (\chi_1^*\psi_1 + \chi_2^*\psi_2 + \chi_3^*\psi_3 + \chi_4^*\psi_4); \tag{6}$$

ferner nach (5. 39)

$$j_3 = icN_1 N_2 (\chi_1^*\psi_3 - \chi_3^*\psi_1 - \chi_2^*\psi_4 + \chi_4^*\psi_2) \tag{7}$$

und bei passender Zusammenfassung von (5. 37) und (5. 38)

$$\begin{cases} j_1 + ij_2 = -2icN_1N_2(\chi_2^*\psi_1 + \chi_4^*\psi_3), \\ j_1 - ij_2 = 2icN_1N_2(\chi_1^*\psi_2 + \chi_3^*\psi_4). \end{cases} \tag{8}$$

Die Bauart dieser Formeln legt folgende Bemerkung nahe: Vertauschung von ψ und χ, also etwa von Anfangs- und Endzustand unseres Überganges, verwandelt

$$\varrho \text{ in } \varrho^*, \quad j_3 \text{ in } j_3^*, \quad j_1 \pm ij_2 \text{ in } (j_1 \mp ij_2)^*. \tag{9}$$

Hieraus folgt im besonderen, wenn ψ und χ identisch sind, die Realität von ϱ und j_1, j_2, j_3, worauf schon S. 249 eingegangen wurde.

Von der Darstellung (6) aus gelangen wir, je nachdem ψ und χ verschieden oder gleich sind, zur Orthogonalitäts-Bedingung einerseits, zur Normierungs-Bedingung andererseits. Die erstere lautet nach (3. 9)

$$\int \varrho\, d\tau = 0. \tag{10}$$

Wir untersuchen sie, indem wir die in $d\tau$ enthaltenen Integrationen nach φ, $x = \cos\vartheta$ und r einzeln betrachten.

a) Sind die zu φ gehörigen Quantenzahlen m_1 und m_2 in ψ und χ verschieden, so tritt in allen vier Gliedern von (6) der Faktor

$$e^{i(m_1 - m_2)\varphi}$$

heraus, der bei der Integration nach φ Null ergibt. Gl. (10) ist dann erfüllt wegen der φ-Abhängigkeit.

b) Es sei $m_1 = m_2 = m$, aber $k_1 \neq k_2$. Dann treten in je zwei Gliedern von (6) die Produkte auf

$$P^{\mu}_{k_1}(x)\, P^{\mu}_{k_2}(x) \text{ bez. } P^{\mu}_{k_1 - 1}(x)\, P^{\mu}_{k_2 - 1}(x), \quad \mu = m \mp \tfrac{1}{2}.$$

Diese verschwinden bei der Integration nach x von -1 bis $+1$. Gl. (10) ist dann erfüllt wegen der ϑ-Abhängigkeit.

c) Es seien $m_1 = m_2 = m$, $k_1 = k_2 = k$, aber die in den radialen Funktionen enthaltenen Quantenzahlen n_r verschieden. Wir nennen zum Unterschied von R_1, R_2 die zu χ gehörenden radialen Bestandteile T_1, T_2. Dann wird

$$\int \varrho\, d\tau = 2\pi N_1 N_2 \Big((p_1 + p_4) \int T_1 R_1 r^2 dr + (p_2 + p_3) \int T_2 R_2 r^2 dr\Big)$$

$$p_1 = \int [P^{m-\frac{1}{2}}_{k-1}]^2 dx, \quad p_4 = (-k - m + \tfrac{1}{2})^2 \int [P^{m+\frac{1}{2}}_{k-1}]^2 dx,$$

$$p_2 = (k - m + \tfrac{1}{2})^2 \int [P^{m-\frac{1}{2}}_{k}]^2 dx, \quad p_3 = \int [P^{m+\frac{1}{2}}_{k}]^2 dx.$$

Mittels der Formel (I. 9. 30)

$$\int_{-1}^{+1} [P^m_l]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}$$

ergibt sich nach einfacher Zusammenziehung der Fakultäten

$$p_1 + p_4 = p_2 + p_3 = 2\frac{(k+m-\frac{1}{2})!}{(k-m-\frac{1}{2})!}$$

und daher

$$\text{(11)} \qquad \int \varrho\, d\tau = 4\pi N_1 N_2 \frac{(k+m-\frac{1}{2})!}{(k-m-\frac{1}{2})!} \int_0^\infty (T_1 R_1 + T_2 R_2)\, r^2 dr.$$

Wegen (10) heißt daher die **Orthogonalitäts-Relation für die radialen Anteile der Dirac-Funktionen bei gleichem m und k:**

$$\text{(12)} \qquad \int_0^\infty (T_1 R_1 + T_2 R_2)\, r^2 dr = 0.$$

d) Sind auch die radialen Quantenzahlen gleich, also $T_1 = R_1$, $T_2 = R_2$ und $N_1 = N_2 = N$, so ist (10) zu ersetzen durch die Normierungs-Bedingung aus (3. 12)

$$\int \varrho \, d\tau = 1. \tag{13}$$

Indem wir den Normierungsfaktor N in die von ϑ, φ einerseits, von r andererseits herrührenden Faktoren $N_{\vartheta\varphi}$ und N_r aufspalten, haben wir ersichtlich wegen (11) und (13)

$$N_{\vartheta\varphi}^2 = \frac{1}{4\pi} \frac{(k-m-\frac{1}{2})!}{(k+m-\frac{1}{2})!}, \quad N_r^2 \int_0^\infty (R_1^2 + R_2^2)\, r^2\, dr = 1. \tag{14}$$

Wir werden die Ausrechnung von N_r nach dem Vorbilde von Kramers in Zusatz 8, anschließend an das kontinuierliche Spektrum geben. Die direkte Bestimmung von N_r auf Grund der hypergeometrischen Darstellung von R_1 und R_2 ist recht mühsam[1]).

Bei den Rechnungen, die zu (11) führten, hatten wir $k > 0$ vorausgesetzt. Ist $k < 0$, so hat man im Index die Kugelfunktionen k durch $|k| - 1$ und $k - 1$ durch $|k|$ zu ersetzen, während die Faktoren $\pm k - m + \frac{1}{2}$ in den Gln. (2) ungeändert bleiben. Das hat zur Folge, daß in (11) und daher auch in (14) $|k|$ an die Stelle von k tritt.

Wir schalten hier eine Bemerkung ein über die Kugelsymmetrie der Dichteverteilung ϱ im S-Term (die uns aus der Schrödinger-Theorie, vgl. S. 92, bekannt ist) und des $P_{1/2}$-Terms (die der Schrödinger-Theorie wegen fehlender Spin-Aufspaltung unzugänglich ist). Diese beiden Terme gehören zu den folgenden Quantenzahlen (vgl. z. B. die Tabelle von S. 283 und Gl. (8. 20).

	k	l	j	m
S-Term	$+1$	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$
$P_{1/2}$-Term	-1	1	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$

Wir berechnen daraufhin nach den Gln. (6) und (2) mit $\chi = \psi$, indem wir z. B. $m = +\frac{1}{2}$ nehmen:

$$\varrho_S = [P_0^1]^2 R_1^2 + [P_1^0]^2 R_2^2 + [P_1^1]^2 R_2^2 + [P_0^0]^2 R_1^2,$$
$$\varrho_P = [P_1^1]^2 R_1^2 + [P_0^0]^2 R_2^2 + [P_0^1]^2 R_1^2 + [P_1^0]^2 R_1^2.$$

Hier ist

$$P_0^0 = 1, \quad P_0^1 = 0, \quad [P_1^0]^2 + [P_1^1]^2 = \cos^2\vartheta + \sin^2\vartheta = 1,$$

[1]) K. Bechert, Ann. d. Phys. 6, 700 (1930); insbesondere Gl. (38).

also bleibt

$$\varrho_S = \varrho_P = R_1^2 + R_2^2 = \text{reine Funktion von } r.$$

Dasselbe ergibt sich für $m = -\frac{1}{2}$.

Wir wenden uns zu den Auswahl-Regeln. Nach dem allgemeinen Verfahren von Kap. I, § 8, Gl. (13) u. ff. haben wir das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ der Stromverteilung zu bilden. Da wir uns für die diskreten Eigenfunktionen interessieren, Fall A von S. 61, können wir von dem „Retardierungsfaktor" absehen. Wir werden aber nicht, wie l. c. Gl. (17) vorgesehen war, den Übergang zu den Matrixelementen machen, die in der Diracschen Theorie formal komplizierter sind als die Komponenten von $\mathfrak{A}$. Die letzteren sind nämlich nach Gl. (I. 8. 13) proportional mit

$$(15) \qquad \int \vec{\jmath}\, d\tau, \qquad \vec{\jmath} = j_1, j_2, j_3, \qquad \vec{\gamma} = \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3.$$

Wir beschäftigen uns zunächst mit der dritten Komponente von (15) und verfahren schrittweise wie vorher:

a) Gl. (7) ergibt als φ-Abhängigkeit in allen vier Gliedern (m_1 und m_2 gehören bzw. zum Zustande ψ und χ):

$$e^{i(m_1 - m_2)\varphi}.$$

Dies liefert bei der Integration nach φ Null, es sei denn, daß

$$(16) \qquad m_1 = m_2, \text{ d. h. } \Delta m = 0.$$

b) Wir nehmen $m_1 = m_2 = m$, und k_1, k_2 zunächst beide als positiv an. In (7) treten Produkte auf vom Typus:

$$(17) \qquad P_{k_1}^{\mu}\ {}_1P_{k_2}^{\mu} \text{ und } P_{k_2}^{\mu}\ {}_1P_{k_1}^{\mu}, \quad \mu = m + \tfrac{1}{2}.$$

Diese verschwinden bei der Integration nach $x = \cos\vartheta$, es sei denn, daß

$$(18) \qquad k_2 = k_1 \pm 1, \text{ d. h. } \Delta k = \pm 1.$$

c) Ist $m_1 = m_2 = m$, $k_1 = k$, $k_2 = k + 1$ und sind T_1, T_2 wie oben die zu χ gehörenden radialen Eigenfunktionen, so verschwinden von den vier Gliedern von (7) das zweite und dritte bei der Integration nach x, weil die unteren Indizes der Kugelfunktionen verschieden sind; da überdies die beiden anderen Glieder mit dem gleichen Faktor auftreten, erhält man:

$$(19) \qquad \int j_3\, d\tau = -\frac{8\pi i c N_1 N_2}{2k+1} \frac{(k+m+\frac{1}{2})!}{(k-m-\frac{1}{2})!} \int T_1 R_2 r^2\, dr.$$

Dies gilt für den Übergang $k \rightleftarrows k+1$. Die Formel für den anderen in (18) enthaltenen Übergang $k \rightleftarrows k-1$ erhalten wir aus (19) durch Vertauschung von k mit $k-1$.

d) Unsere Diskussion bei b) ist aber noch unvollständig, da wir beide k als positiv vorausgesetzt hatten. Sind beide k negativ, so bleibt (18)

bestehen, und es ist nur nötig, in (19) k durch $|k| - 1$ zu ersetzen. Es kann aber auch sein, daß z. B. k_2 negativ, k_1 positiv ist. Dann haben wir die Produkte (17) zu schreiben

$$P^{\mu}_{k_1 - 1} P^{\mu}_{|k_2| - 1} \quad \text{und} \quad P^{\mu}_{|k_2|} P^{\mu}_{k_1}, \quad \mu = m \pm \tfrac{1}{2}.$$

Diese verschwinden bei der Integration nach x dann nicht, wenn

$$|k_1| = |k_2|, \text{ d. h. } \Delta |k| = 0. \tag{18a}$$

Bei dieser Schreibweise ist zugleich der Fall k_1 negativ und k_2 positiv mitberücksichtigt. Statt (19) erhält man jetzt

$$\int j_3 d\tau = -8\pi i c m N_1 N_2 \frac{(|k| + m - \frac{1}{2})!}{(|k| + m - \frac{1}{2})!} \tag{19a}$$
$$\cdot \left\{ \frac{1}{2|k| - 1} \int T_2 R_1 r^2 d\tau + \frac{1}{2|k| + 1} \int T_1 R_2 r^2 d\tau \right\}.$$

Bevor wir diese Resultate diskutieren, erledigen wir noch die Komponenten j_1, j_2 in der Zusammenfassung $j_1 \pm i j_2$, Gl. (8).

a′) Die φ-Abhängigkeit in beiden Gliedern der beiden Gln. (8) ist dieselbe, nämlich

$$e^{i(m_1 - m_2 \pm 1)\varphi}.$$

Die Integration nach φ liefert also Null, es sei denn, daß

$$m_2 = m_1 \pm 1: \tag{20}$$

wobei sich das $\pm$-Zeichen auf die erste bzw. zweite Gl. (8) bezieht.

b′) Es seien k_1, k_2 positiv und $m_1 = m$, $m_2 = m \pm 1$. In (8) treten die Produkte auf

$$P^{\mu}_{k_2} P^{\mu}_{k_1 - 1} \quad \text{und} \quad P^{\mu}_{k_2 - 1} P^{\mu}_{k_1}, \quad \mu = m \pm \tfrac{1}{2}.$$

Damit sie bei der Integration nach x nicht beide verschwinden, muß sein

$$k_2 = k_1 \mp 1, \quad \Delta k = \pm 1. \tag{21}$$

Hier gilt das $\pm$-Zeichen für beide Gln. (8).

c′) Es sei $m_1 = m$, $m_2 = m + 1$, $k_1 = k$, $k_2 = k + 1$. Man berechnet aus der ersten Gl. (8) (eines der beiden Glieder verschwindet bei der Integration nach x):

$$\int (j_1 + i j_2)\, d\tau = \frac{-8\pi i c N_1 N_2}{2k + 1} \frac{(k + m + \frac{3}{2})!}{(k - m - \frac{1}{2})!} \int T_1 R_2 r^2 dr. \tag{22}$$

Ebenso aus der zweiten Gl. (8), wobei nach (20) zu setzen ist $m_1 = m$, $m_2 = m - 1$:

$$\int (j_1 - i j_2)\, d\tau = \frac{8\pi i c N_1 N_2}{2k + 1} \frac{(k + m - \frac{1}{2})!}{(k - m - \frac{1}{2})!} \int T_1 R_2 r^2 dr. \tag{22a}$$

Für den anderen in (21) enthaltenen Übergang hat man in diesen Formeln k mit $k-1$ zu vertauschen.

d′) Sind beide k negativ, so tritt die unter d) genannte Vertauschungsregel ($|k|-1$ statt k) in Kraft. Haben k_1 und k_2 verschiedenes Vorzeichen, so hat man statt (21) die Auswahlregel (18a); man berechnet dann

$$(23)\quad \int (\gamma_1 + i\gamma_2)\, d\tau = 4\pi i c N_1 N_2 \frac{(k+m+\frac{1}{2})!}{(k-m-\frac{3}{2})!} \int \left(\frac{T_1 R_2}{2k+1} + \frac{T_2 R_1}{2k-1}\right) r^2\, dr,$$

$$(23\text{a})\quad \int (\gamma_1 - i\gamma_2)\, d\tau = 4\pi i c N_1 N_2 \frac{(k+m-\frac{1}{2})!}{(k-m-\frac{1}{2})!} \int \left(\frac{T_1 R_2}{2k+1} + \frac{T_2 R_1}{2k-1}\right) r^2\, dr.$$

Wir fassen zusammen, was wir im vorstehenden über die Auswahlregeln gelernt haben:

Die Regeln (16) und (20) für die magnetische Quantenzahl m lauten ebenso wie im Schrödinger-Falle, Gl. (II. 5. 2a), nämlich

$$(24)\qquad \Delta m = 0 \quad \text{oder} \quad \Delta m = \pm 1.$$

Auch die Zuordnung zu den Achsenrichtungen (hier des Vektorpotentials, dort der Matrixelemente) und die daraus folgende Polarisationsregel bei magnetischer Auflösung ist dieselbe wie dort. Daß m jetzt halbzahlig ist, macht für die Auswahlregel, die nur von Δm handelt, keinen Unterschied.

Andererseits ist die Auswahlregel (18), (21) für die Diracsche azimutale Quantenzahl k zwar mit der früheren Regel (II. 5. 2) für l identisch, sofern es sich um zwei k von gleichem Vorzeichen handelt. Denn dann gilt nach (8. 2) die Zuordnung $k = l+1$, $k > 0$ und $-k = l$, $k < 0$, so daß man in beiden Fällen hat:

$$(25)\qquad \Delta k = \Delta l = \pm 1.$$

Aber es kommt die neue Auswahlregel (18a) hinzu, von der in der Schrödingerschen Theorie nicht die Rede sein konnte, weil es dort keine im Vorzeichen zweideutige Quantenzahl gab, nämlich bei ungleichem Vorzeichen der beiden k:

$$(25\text{a})\qquad \Delta |k| = 0.$$

Wir zeigen, daß in l umgeschrieben auch (25a) auf $\Delta l = \pm 1$ führt, daß aber der Unterschied zwischen (25) und (25a) zutage tritt, wenn wir neben l die Quantenzahl j des Gesamtimpulses, also nach (8. 12)

$$(26)\qquad j = |k| - \tfrac{1}{2}$$

in Betracht ziehen. Im Falle (25) hat man $j = l + \frac{1}{2}$ bei positivem k, $j = l - \frac{1}{2}$ bei negativem k. Beidemal folgt dann aus $\Delta l = \pm 1$ auch

$\Delta j = \pm 1$. Anders im Falle (25a). Nehmen wir z. B. $k_1 = k > 0$, $k_2 = -k < 0$, so wird zwar wegen $l_1 + 1 = k = l_2$:

$$\Delta l = l_2 - l_1 = 1,$$

aber zugleich nach (26) $j_1 = j_2 = k - \frac{1}{2}$, also

$$\Delta j = 0.$$

Entsprechend gilt im Falle $k_1 = -k < 0$, $k_2 = k > 0$ zwar $\Delta l = -1$, aber zugleich wieder

$$\Delta j = 0.$$

Wir konnen hiernach statt (25) und (25a) auch schreiben

$$\Delta l = \pm 1, \; \Delta j = \pm 1, \tag{27}$$

$$\Delta l = \pm 1, \; \Delta j = \quad 0. \tag{27a}$$

Die der Schrödinger-Theorie fremde Quantenzahl j ist also der Auswahlregel unterworfen

$$\Delta j = \pm 1 \text{ oder } \Delta j = 0, \tag{27b}$$

wobei der Übergang $\Delta j = 0$ dem Übergang $\Delta |k| = 0$ in (25a) entspricht und die Zweideutigkeit des Vorzeichens von k in der Dirac-Theorie widerspiegelt.

Diese Regeln und Quantenzahlen liegen der ganzen Theorie der Dublett-Serien-Spektren und daher auch der Röntgen-Spektren zugrunde. In der Tat gilt alles Vorhergehende nicht nur fur das Wasserstoff-Kepler-Problem, sondern fur jedes Ein-Elektronen-Problem bei beliebigem Potential V. Wir wissen aus Bd. I, Kap. VIII, daß unsere Regeln daruber hinaus auch fur Multiplett-Spektren ihre Gultigkeit behalten.

Zugleich mit den Auswahl-Regeln sind auch die Intensitäts-Regeln in den vorstehenden Formeln enthalten, wenigstens im Falle der Dublett-Spektren. Indessen würde uns ihre Ableitung hier zu weit fuhren. Wir verweisen daher auf Bd. I, S. 572 und 579, wo diese Regeln bereits in ihrer definitiven wellenmechanischen Form und fur beliebige Multiplett-Systeme angegeben worden sind. Nur soviel sei zur Erläuterung ihres ganzzahligen Charakters gesagt: Die verschiedenen Übergänge innerhalb eines Multipletts unterscheiden sich durch die Winkel-Quantenzahlen k, j und eventuell m, stimmen aber in der radialen Quantenzahl n_r und daher auch in den radialen Eigenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes überein; die Intensitäten dieser Übergänge wurden durch unsere Formeln (19), (19a) usw. bestimmt. Letztere hängen von den Winkel-Quantenzahlen rational ab: ihre Abhängigkeit von den radialen Quantenzahlen, die transzendent ist, ist in den genannten Formeln innerhalb eines Multipletts die gleiche [auch bei (19a), wie eine nähere Untersuchung zeigt]. Sie hebt sich daher bei der Bildung der Intensitäts-Verhältnisse heraus, welche somit durch ganze Zahlen bestimmt werden.

§ 10

Das kontinuierliche Wasserstoff-Spektrum. Negative Energie-Niveaus. Die Entdeckung des Positrons

Bisher wurde vorausgesetzt $E < E_0$, was soviel bedeutet als gebundenes Elektron (Bindungs-Energie $W = E_0 - E$). Wir betrachten jetzt das freie Elektron im Felde des Wasserstoff-Kerns $E > E_0$. Dabei bleibt die Integrations-Methode des § 7, soweit sie die Winkelabhängigkeit betrifft, völlig erhalten. Ein Unterschied tritt erst auf im asymptotischen Verhalten der radialen Eigenfunktionen Gl. (7. 36). Hier wird nämlich λ, Gl. (7. 37), imaginär, so daß die beiden Vorzeichen von λ gleichberechtigt werden

$$\lambda = \pm \frac{i}{\hbar c} \sqrt{E^2 - E_0^2}. \tag{1}$$

Setzen wir wie in (7. 38) $\varrho = 2 \lambda r$ und nehmen bei λ das positive Vorzeichen, so wird

$$\varrho = 2 i \varkappa r, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{E^2 - E_0^2}. \tag{1a}$$

$\varkappa$ ist die zur Energie E im kräftefreien Falle gehörende Wellenzahl. (Wir schreiben $\varkappa$ statt k, weil wir k für die azimutale Quantenzahl im Diracschen Sinne reservieren müssen.) In der Tat besagt der Energiesatz Gl. (1. 4) für $V = 0$

$$p = \hbar \varkappa = \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - E_0^2}. \tag{2}$$

Unter Beibehaltung des Ansatzes (7. 39) gelten die Differentialgleichungen (7. 40) für v_1, v_2 ungeändert. Daraus folgt, daß das Verhalten im Nullpunkt genau so wie früher durch ϱ^γ beschrieben wird; γ wird wieder durch (7. 42) mit positivem Vorzeichen der Quadratwurzel gegeben, ist also auch jetzt eine reelle Zahl, die im allgemeinen positiv ist und nur für $k = 1$ einen kleinen negativen Wert annimmt. Aber das Abbrechen der Reihen für v_1, v_2 läßt sich nicht erreichen. Die in (7. 41) eingeführten Reihen reduzieren sich also nicht auf Polynome, sondern sind ganze transzendente Funktionen, nämlich, vgl. (8. 29), allgemeine konfluente hypergeometrische Reihen.

Wir können sagen: die Eigenfunktionen bleiben für $E > E_0$ in azimutaler Hinsicht immer noch diskret: die Quantenzahlen m und k behalten dieselbe Bedeutung für die Winkel-Abhängigkeit wie bei $E < E_0$. Aber in radialer Hinsicht bilden die Eigenfunktionen eine kontinuierliche Folge: alle Energie-Werte $E \geqq E_0$ sind zulässig.

Aber nicht nur die positiven Energie-Werte $E \geqq E_0$, sondern auch die negativen

$$E \leqq -E_0.$$

Wir haben zwei getrennte Energie-Bänder, eines oberhalb $+E_0$, das andere unterhalb $-E_0$, beide ins Unendliche verlaufend!

Man wende nicht ein, daß dann auch im diskreten Spektrum negative Energien möglich wären. Vorzeichen-Umkehr von E vertauscht in (7. 43) ε mit $1/\varepsilon$ und macht daher die bei $E > 0$ positive rechte Seite von Gl. (7. 48) negativ. Damit ist nach eben dieser Gleichung die Existenz eines ganzen positiven n_r unverträglich. Es gibt also keine diskreten Niveaus von negativer Energie[1]). Das Niveau-Schema sieht, von allen Feinstrukturunterteilungen abgesehen, so aus, wie es Fig. 16 darstellt. Dasselbe Niveauschema gilt übrigens auch für die relativistische Schrödinger-Gleichung aus § 1 (nur die Feinstruktur-Unterteilung ergab sich dort anders als bei Dirac). Laßt man in Fig. 16 die diskreten Energieniveaus fort, so erhält man natürlich das Niveauschema des freien Elektrons, und zwar sowohl im Diracschen wie im relativistisch-Schrödingerschen Falle.

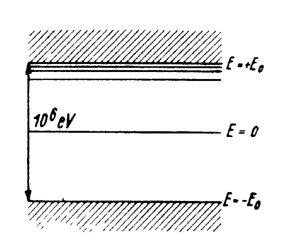


Fig. 16.
Energiespektrum des H-Atoms, nicht maßstäblich gezeichnet, weil sonst die diskreten Energie-Niveaus mit der Seriengrenze $E = E_0$ merklich zusammenfallen würden.

In der Figur ist linker Hand angedeutet, daß der Abstand der beiden Bandkanten in Elektronen-Volt gerade rund 1 Million beträgt. In der Tat folgt aus

$$eV = 2\,E_0$$

mit $e = 1{,}6 \cdot 10^{-20}$ (elektromagn.) und $2\,E_0 = 2 \cdot 0{,}9 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{20} = 16 \cdot 10^{-7}$ erg

$$V = 10^{14}\,\frac{\text{erg}}{\text{Ladung}} = 10^6 \text{ Volt.} \tag{8}$$

Denken wir uns diese Energie-Differenz monochromatisch ausgestrahlt nach der Quantengleichung

$$h\nu = h\,\frac{c}{\lambda} = 2\,E_0,$$

[1]) Wir können dies, unter Vorwegnahme von Späterem, folgendermaßen verstehen: Bei negativer Energie verhält sich das Elektron wie ein Positron. Es wird daher vom Kern abgestoßen. Diskrete Zustände sind aber nur möglich, wenn das Elektron vom Kern angezogen wird.

so berechnet sich als Wellenlänge der Ausstrahlung

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{h}{m_0 c} = \frac{1}{2} \lambda_c \sim 12 \text{ X-Einheiten,} \tag{3a}$$

wo λ_c die Compton-Wellenlänge ist. Zum Vergleich erinnern wir an die Wellenlängen der härtesten γ-Strahlen

RaC	ThC″
$\lambda = 6{,}9$ und $5{,}6$ X-Einh.	$\lambda = 4{,}7$ X-Einh.
$V = 1{,}8 \cdot 10^6$ und $2{,}2 \cdot 10^6$ Volt	$V = 2{,}65 \cdot 10^6$ Volt.

Eigentlich kann uns das Auftreten negativer Energien nicht überraschen, da es schon der relativistischen Punktmechanik nicht fremd ist. In der Tat bestimmt Gl. (2) zu einem gegebenen Impuls p eindeutig nur die Größe von $E^2 - E_0^2$. Für E selbst ergibt sich daraus die zweideutige Bestimmung

$$E = \pm \sqrt{E_0^2 + c^2 p^2}.$$

Infolgedessen werden auch die in der relativistischen Punktmechanik zulässigen Energie-Niveaus durch die **beiden** Bänder der Fig. 16 dargestellt. Letzten Endes rührt diese Zweideutigkeit natürlich her von dem Auftreten der $\sqrt{1 - \beta^2}$, die schon in die Grundlagen der Relativitätstheorie (Lorentz-Transformation) eingeht.

Während aber in der klassisch-relativistischen Mechanik die beiden Bänder getrennt sind und kein Übergang von dem positiven zu dem negativen Bande führt, können sie in der relativistischen Wellenmechanik miteinander kommunizieren. Dies schien einige Jahre hindurch eine ernstliche Schwierigkeit für die Diracsche Theorie zu bedeuten, bis es sich zeigte, daß Übergänge vom negativen zum positiven Band und umgekehrt durch die Beobachtungs-Tatsachen unter gewissen Bedingungen geradezu gefordert werden.

Bevor wir dies näher erläutern können, müssen wir die Natur der kontinuierlichen Eigenfunktionen etwas näher studieren.

Wir gehen zurück auf die reduzierte Form (8.33) der Eigenfunktionen und deuten sie, unter Hinzufügung des erforderlichen Normierungsfaktors, so an:

$$\psi = N [\{ \} R_1 - \{ \} \gamma_3 R_2] \Gamma. \tag{4}$$

Die beiden $\{ \}$ behalten genau ihre frühere Form bei. Auch den analytischen Ausdruck für R_1, R_2 können wir mut. mut. aus (8.21), (8.30), (8.29) übernehmen.

$$\left.\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\right\} = e^{-\varrho/2} \varrho^{-1+\sqrt{}} \begin{cases} F_1 - A F, \\ \varepsilon (F_1 + A F), \end{cases} \tag{4a}$$

$$\sqrt{} = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad A \text{ aus Gl. } (8 \cdot 28\text{a})$$

$$\begin{cases} F = F(-n_r, 2\sqrt{} + 1, \varrho), \\ F_1 = F(-n_r + 1, 2\sqrt{} + 1, \varrho). \end{cases} \tag{4b}$$

Wir haben nur zu beachten, daß ϱ und ε rein imaginär und n_r durch (8. 28b) als komplex definiert ist. Neben n_r werden wir auch die Bezeichnung $n = n_r + \sqrt{\ }$ als Ersatz der „Hauptquantenzahl" übernehmen; sie wird nach (8. 28c) im kontinuierlichen Spektrum rein imaginär, und zwar entsprechend unserer Festsetzung bei Gl. (1) negativ imaginär im positiven, positiv imaginär im negativen Energieband.

Für F, F_1 benutzen wir am besten die Darstellung durch Doppel-Umlaufs-Integrale aus Zusatz 16, Gl. (7):

$$
(4c) \qquad \begin{cases} F = C \oint u^{-n_r-1} (1-u)^{2\sqrt{\ } + n_r} e^{\varrho u} \, du, \\ F_1 = C_1 \oint u^{-n_r} (1-u)^{2\sqrt{\ } + n_r - 1} e^{\varrho u} \, du. \end{cases}
$$

C und C_1 sind durch die dortige Gl. (6) gegeben mit

$$
\alpha = -n_r, \; \gamma = 2\sqrt{\ } + 1 \quad \text{bzw.} \quad \alpha = -n_r + 1, \; \gamma = 2\sqrt{\ } + 1.
$$

Zunächst eine Bemerkung über die Realitäts-Eigenschaften der radialen Eigenfunktionen. Während R_1, R_2 im diskreten Spektrum reell waren, sind sie im kontinuierlichen Spektrum nur „wesentlich reell", d. h. bis auf einen gemeinsamen konstanten Phasenfaktor. Man sieht dies so ein: Für $\varrho = 0$ wird

$$
F = F_1 = 1, \quad e^{-\varrho/2} = 1, \quad \varrho^{-1+\sqrt{\ }} = |\varrho|^{-1+\sqrt{\ }} \cdot e^{\frac{i\pi}{2}(-1+\sqrt{\ })},
$$

$$
\varepsilon = |\varepsilon| \cdot e^{\frac{i\pi}{2}}.
$$

Daher, wenn wir nur die nicht-reellen Faktoren zum Ausdruck bringen:

$$
(5) \qquad R_1 \sim e^{\frac{i\pi}{2}(-1+\sqrt{\ })} (1 - A), \quad R_2 \sim e^{\frac{i\pi}{2}\sqrt{\ }} (1 + A).
$$

Es ist aber $|A| = 1$ nach (8. 28a). Betrachten wir z. B. die erste der dort gegebenen Darstellungen, so wird die Norm des Zählers (ε ist imaginär, also $\varepsilon^2 = -|\varepsilon|^2$):

$$
k^2 - \alpha^2 Z^2 + \alpha^2 Z^2 \frac{(1+|\varepsilon|^2)^2}{4|\varepsilon|^2} = k^2 + \alpha^2 Z^2 \frac{(1-|\varepsilon|^2)^2}{4|\varepsilon|^2}
$$

und dies ist zugleich die Norm des betreffenden Nenners. Man kann hiernach schreiben

$$
(5a) \qquad A = -e^{2ia}
$$

und erhält aus (5)

$$
(5b) \qquad \begin{cases} R_1 \sim 2 e^{\frac{i\pi}{2}(-1+\sqrt{\ }) + ia} \cos a \\ R_2 \sim 2 e^{\frac{i\pi}{2}(-1+\sqrt{\ }) + ia} \sin a. \end{cases}
$$

Aus diesem Verhalten im Nullpunkt folgt aber nach den Differentialgleichungen (7. 33), welche reell und linear sind, daß R_1, R_2 in ihrem ganzen Verlauf „wesentlich reell" sind, mit demselben Werte des Phasenfaktors wie in (5 b). Eine Bestätigung dieser Aussage liegt in dem asymptotischen Verhalten von R_1, R_2, Zusatz 16, Gl. (15), wo wir auf einem unabhängigen Wege denselben Phasenfaktor wiederfinden werden.

Wir wollen jetzt den Normierungsfaktor N in Gl. (4) bestimmen. Wir spalten ihn wie früher in die beiden Faktoren $N_{\vartheta\varphi}$ und N_r auf. $N_{\vartheta\varphi}$ hat den in (9. 14) angegebenen Wert. Bei N_r aber müssen wir beachten, daß wir im kontinuierlichen Spektrum aus Konvergenzgründen statt des dortigen Integrals

$$\int_0^\infty (R_1^2 + R_2^2)\, r^2\, d r \tag{6}$$

nach Kap. II, § 8, Gl. (10a) zu betrachten haben:

$$X = \lim_{r_g \to \infty} \int_0^{r_g} r^2\, d r \int_{\Delta\varkappa} (R_1'\, R_1 + R_2'\, R_2)\, d\varkappa'. \tag{6a}$$

Hier ist r_g der Radius einer Grenzkugel, $\Delta\varkappa$ ein Wellenzahl-Gebiet, welches die beiden zu R_1, R_2 und R_1', R_2' gehörenden Wellenzahlen[1] $\varkappa$ und $\varkappa'$ enthält. Bezüglich der Realitäts-Verhältnisse ist folgendes anzumerken: Nach dem Muster von (II. 8. 10a) wäre in (6a) statt R_1', R_2' zu schreiben gewesen $R_1'^*$, $R_2'^*$. Da aber die radialen Eigenfunktionen, wie wir soeben sahen, „wesentlich reell" sind, kann man hiervon absehen. Die konstanten Phasenfaktoren gehen dann in den Normierungsfaktor N_r ein, welcher dabei seinerseits seinen reellen Charakter verliert. Dies hat keine Nachteile, wird vielmehr die folgende Darstellung etwas vereinfachen.

Wir haben nun das Analogon zur Greenschen Identität (II. 8. 6) aufzusuchen, welche uns damals instand setzte, die r-Integration auf Grund lediglich des asymptotischen Verhaltens der radialen Eigenfunktionen auszuführen. Dazu betrachten wir die radialen Differentialgleichungen (7. 33) für R_1, R_2, Eigenwert E, und denken uns darunter die Differentialgleichungen für R_1', R_2', Eigenwert E', geschrieben. Wir multiplizieren diese vier Differentialgleichungen der Reihe nach mit

$$R_2', \quad -R_1', \quad -R_2, \quad R_1$$

[1]) Während wir l. c., Kap. II die betreffenden Wellenzahlen k_1, k_2 nannten, vermeiden wir hier die Indizes 1 und 2, weil diese zur Unterscheidung von R_1 und R_2 gebraucht werden.

und bilden ihre Summe. Die Größen V, E_0 und die Quantenzahl k, welche in allen vier Gleichungen die gleichen sind, fallen dabei heraus. Es entsteht rechts

$$\frac{1}{\hbar c}(E - E')(R_1' R_1 + R_2' R_2);$$

links entsteht zunächst

$$R_2' \frac{d R_1}{d r} - R_1' \frac{d R_2}{d r} - R_2 \frac{d R_1'}{d r} + R_1 \frac{d R_2'}{d r} + \frac{2}{r}(R_1 R_2' - R_1' R_2).$$

Dies wird nach Multiplikation mit r^2 ein vollständiger Differentialquotient, nämlich gleich

$$\frac{d}{d r} r^2 (R_1 R_2' - R_1' R_2).$$

Infolgedessen haben wir als Analogon des Greenschen Satzes

$$\int (R_1' R_1 + R_2' R_2) r^2 \, d r = \frac{\hbar c}{E' - E} r^2 (R_1' R_2 - R_1 R_2'). \tag{7}$$

Setzen wir hier die in (6a) vorgesehenen Integrationsgrenzen 0 und r_a ein, so läßt sich die rechte Seite aus der asymptotischen Darstellung (15) in Zusatz 16 berechnen. Man erhält

$$R_1 R_2' - R_1' R_2 = \frac{4 B_1 B_2}{|\varrho| |\varrho'|} \left(- |\varepsilon'| \cos\left(\frac{|\varrho|}{2} + \cdots\right) \sin\left(\frac{|\varrho'|}{2} + \cdots\right) \right.$$
$$\left. + |\varepsilon| \cos\left(\frac{|\varrho'|}{2} + \cdots\right) \sin\left(\frac{|\varrho|}{2} + \cdots\right)\right).$$

Rechterhand gehören die Argumente ϱ und ϱ' bzw. zu den Wellenzahlen $\varkappa, \varkappa'$, die ... deuten auf die Glieder $|n| \log |\varrho| - \delta$ l. c. hin. Durch trigonometrische Umformung entsteht:

$$R_1 R_2' - R_1' R_2 = \frac{2 B_1 B_2}{|\varrho| |\varrho'|} \left((|\varepsilon| - |\varepsilon'|) \sin\left(\frac{|\varrho| + |\varrho'|}{2} + \cdots\right) \right.$$
$$\left. + (|\varepsilon| + |\varepsilon'|) \sin\left(\frac{|\varrho| - |\varrho'|}{2} + \cdots\right)\right). \tag{7a}$$

Hier verschwindet das erste Glied der Klammer gegen das zweite für $\varkappa' \to \varkappa$. Ferner können wir unter Vorwegnahme des Grenzüberganges $\varkappa \to \varkappa'$ setzen:

$$B_1 = B_2 = B, \quad |\varepsilon'| + |\varepsilon| = 2 |\varepsilon|$$

und vor der Klammer, vgl. (1a):

$$|\varrho| = |\varrho'| = 2 \varkappa r;$$

dagegen muß es im Argument des zweiten Sinus heißen:

$$\frac{|\varrho| - |\varrho'|}{2} = (\varkappa - \varkappa') r,$$

wobei die in (7a) angedeuteten Zusatzglieder ... für das Folgende belanglos werden. Mit diesen Vereinfachungen wird die rechte Seite von (7) für $r = r_g$

$$(8) \qquad \frac{B^2 |\varepsilon| \hbar c}{\varkappa^2} \frac{1}{E' - E} \sin \{(\varkappa' - \varkappa) r_g\}.$$

Jetzt ist noch die in (6a) vorgeschriebene Integration nach $\varkappa'$ auszuführen, wobei wir als Integrationsveriable $x = \varkappa' - \varkappa$ benutzen können. Wir stützen uns dabei wie S. 127 auf die bekannte Gleichung:

$$\int_{-a}^{+b} F(x) \sin r_g x \frac{dx}{x} = \pi F(0) \text{ für } r_g \to \infty,$$

In Anwendung auf (8) setzen wir

$$F(x) = \frac{\varkappa' - \varkappa}{E' - E}, \quad F(0) = \left(\frac{d\varkappa}{dE}\right)_{\varkappa' = \varkappa}, \quad a = \varkappa - \varkappa'_{\min}, \quad b = \varkappa'_{\max} - \varkappa.$$

Wegen (1a) ist aber

$$\frac{d\varkappa}{dE} = \frac{1}{\hbar c} \frac{E}{\sqrt{E^2 - E_0^2}} = \frac{E}{\hbar^2 c^2 \varkappa}.$$

Wir erhalten so aus (6a), (7), (7a) und (8)

$$(9) \qquad X = \frac{\pi B^2 |\varepsilon| E}{\hbar c \varkappa^3}$$

oder mit Benutzung des Wertes von B in Zusatz 16, Gl. (16)

$$(9a) \qquad X = \frac{-\pi |\varepsilon| E}{\hbar c \varkappa^3} \left|\frac{\Gamma(2\sqrt{} + 1)}{\Gamma(\sqrt{} + 1 + i|n|)}\right|^2 e^{-\pi|n|} \, e^{2ia + i\pi}|^{-}.$$

N_r^2 ist wie in (9. 14) das Reziproke hiervon:

$$(10) \qquad N_r^2 = -\frac{1}{\pi} \frac{\hbar c \varkappa^3}{|\varepsilon| E} \left|\frac{\Gamma(\sqrt{} + 1 + i|n|)}{\Gamma(2\sqrt{} + 1)}\right|^2 e^{\pi|n|} \, e^{-2ia - i\pi}|^{-}.$$

Der Vergleich von (10) und (5b) zeigt nun unmittelbar, daß die normierten radialen Teile der Eigenfunktion, nämlich $N_r R_1$ und $N_r R_2$, beide reell werden, indem sich nunmehr die imaginären Phasenfaktoren in diesen Produkten aufheben. Hiervon werden wir auch später, z. B. in Zusatz 8, Gebrauch machen.

Das Bisherige gilt nicht nur für das obere, sondern auch (unter Vorzeichenumkehr bei der imaginären Hauptquantenzahl n) für das untere Band des kontinuierlichen Spektrums, d. h. auch für Zustände negativer Energie.

Es entsteht nun die Frage, ob es spontane Übergänge gibt von dem Grundzustande des Wasserstoff-Atoms (oder einem anderen seiner

diskreten Zustände) **nach einem Zustande negativer Energie.** Wenn sich für solche Übergänge eine endliche Wahrscheinlichkeit errechnete, würde das Wasserstoff-Atom instabil sein und insbesondere der Grundzustand nicht mehr seinen Namen verdienen.

Die Berechnung erfolgt auf Grund der vorangehenden Ausdrucke fur die Eigenfunktionen nach den Übergangsformeln von § 9 (integrierte Stromkomponenten) unter Beibehaltung des hierbei wesentlichen Retardierungs-Faktors. Sie liefert, wenn man uber alle Endzustände im negativen Energieband integriert, nach einer Abschätzung von Oppenheimer[1]) eine so große Übergangs-Wahrscheinlichkeit, daß die Lebensdauer des Grundzustandes nur etwa 10^{-9} sec betragen wurde! Das Wasserstoff-Atom wäre also vollstandig instabil. Bevor wir das gegen diese Instabilität von Dirac vorgesehene radikale Heilmittel besprechen, müssen wir auf folgenden Umstand aufmerksam machen.

Der Übergang ins negative Energieband ist nur möglich im Felde des Wasserstoff-Kernes: Bei fehlender Kernladung, also beim freien Elektron wird die Übergangs-Wahrscheinlichkeit Null. Das gilt nicht nur für den Übergang aus einem positiven in ein negatives Energie-Niveau, sondern auch fur den aus einem positiven in ein tiefer gelegenes positives Niveau, entsprechend der evidenten Tatsache, daß ein Kathodenstrahl niemals in einen Kathodenstrahl geringerer Energie unter Ausstrahlung der Energie-Differenz übergehen kann — was ja eine spontane Erzeugung von Röntgenstrahlen im Vakuum ohne bremsendes Hindernis bedeuten würde! Es ist aber lehrreich, dies ausdrucklich aus unseren Formeln zu beweisen. Dabei kann das tiefere Niveau zum negativen oder auch zum positiven Energiebande gehören.

Wir stellen das freie Elektron im oberen Zustande (Wellenzahl k, Energie E) durch die Wellenfunktion u, im unteren (Wellenzahl k', Energie E') durch die adjungierte Wellenfunktion v dar, die wir beide aus (5.45) entnehmen können, benutzen wie dort den Reduktionsfaktor $\Gamma = \frac{1}{4}(1 + i\gamma_{12})(1 + \gamma_4)$ und spalten den Zeitfaktor ab, indem wir ähnlich wie in (5.33) und (5.34) setzen

$$(11)\qquad \begin{cases} u = \psi\, e^{i k_4 x_4}, & \psi = (\psi_1 + \gamma_1\,\psi_2 + \gamma_3\,\psi_3 + \gamma_{31}\,\psi_4)\,\Gamma, \\ v = \bar{\chi}\, e^{-i k_4' x_4}, & \bar{\chi} = \Gamma\,(\chi_1^* - \gamma_1\chi_2^* - \gamma_3\chi_3^* + \gamma_{13}\chi_4^*). \end{cases}$$

Der Vergleich mit der Darstellung der u, v (5.45) liefert dann bei Weglassung aller gemeinsamer Faktoren und gehöriger Reduktion:

$$(12)\qquad \begin{cases} \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4 = i\,(k_4 + i k_0,\ \ k_1 - i k_2, k_3, 0)\, e^{i(\vec{k}\,\mathfrak{r})}, \\ \chi_1^*, \chi_2^*, \chi_3^*, \chi_4^* = i\,(k_4' + i k_0,\ -k_1' + i k_2', -k_3', 0)\, e^{-i(\vec{k}'\,\mathfrak{r})}. \end{cases}$$

[1]) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 939 (1930).

Wir berechnen z. B. die dem Strom $j_1 + i j_2$, Gl. (9. 8) entsprechende Ausstrahlung, unter Hinzufügung der auch hier wesentlichen Retardierung ($\mathfrak{n}$ = Beobachtungsrichtung, λ = Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes):

$$e^{-i(\vec{\varkappa}\,\mathfrak{r})},\ \vec{\varkappa} = \frac{2\pi}{\lambda}\,\mathfrak{n}, \tag{13}$$

nämlich

$$U = \int (j_1 + i j_2)\, d\tau = C \int e^{i(k - k' - \varkappa,\ \mathfrak{r})}\, d\tau, \tag{14}$$

$$C = 2\, i\, e\, N_1 N_2 (k_1' - i k_2')(k_4 + i k_0). \tag{14a}$$

Das Integral (14) ist aber ersichtlich divergent. Um Konvergenz zu erzwingen, müssen wir wie bei der vorangehenden Normierungs-Betrachtung mindestens eine der beiden Wellenzahlen k, k' „unscharf" machen, d. h. über ein endliches Wellenzahl-Intervall integrieren. Statt dessen ziehen wir es vor, die eine der beiden Wellenzahlen, sagen wir k, zu ersetzen durch ein Wellenpaket von bequemer, z. B. Gaußscher Struktur. Wir fügen also, indem wir in (14) k durch K ersetzen, eine Integration über den „Wellenzahlraum K" hinzu

$$\int dK\, e^{-g(K-k)^2}, \tag{15}$$

wobei wir durch hinreichend große Wahl von g das Gewicht beliebig auf die Stelle $K = k$ verlegen können, was wir nach Ausführung der Integration tun werden. Ersichtlich bedeutet hier $(K - k)^2$ das Abstandsquadrat der beiden Punkte K und k im Wellenzahl-Raum K. Wir integrieren also nicht, wie wir es beim Normierungsfaktor taten, über ein Wellenpaket von „Rechtecksform" (1 im Intervall Δk, 0 außerhalb desselben), sondern über ein Wellenpaket vom Profil einer Gaußschen Fehlerkurve. Diese Methode wird uns auch später (beim Compton-Effekt) nützlich sein.

Wir erhalten so statt (14) das konvergente Integral:

$$U = C \lim_{g=\infty} \int d\tau \int dK\, e^{-g(K-k)^2}\, e^{i(K - k' - \varkappa,\ \mathfrak{r})}. \tag{15a}$$

Wir haben in (15a) ein sechsfaches Integral vom einfachen Fourier-Typus vor uns. Seine Auswertung liefert nach dem Fourierschen Theorem, vgl. z. B. Gl. (III. 7. 3):

$$U = (2\pi)^3\, C \lim_{g=\infty} e^{-g(k' + \varkappa - k)^2}, \tag{16}$$

also $U = 0$, es sei denn, daß

$$\vec{k} = \vec{k'} + \vec{\varkappa}. \tag{17}$$

Diese Gleichung bedeutet ersichtlich (nach Multiplikation mit $\hbar$) den **Impulssatz**.

Es ist aber eine wohlbekannte Tatsache, daß der Impulssatz im vorliegenden Fall (Anfangszustand ein freies Teilchen, Endzustand ein freies Teilchen + ein Photon) nicht mit dem Energiesatz verträglich ist. Wir überzeugen uns davon etwa folgendermaßen: Gl. (17) besagt, daß die Wellenzahl-Vektoren $k, k', \varkappa$ ein Dreieck bilden sollen. Also gelten für die absoluten Beträge dieser Vektoren die Sätze von der Summe und Differenz der Dreiecksseiten:

$$k + k' \geqq \varkappa, \quad k - k' \leqq \varkappa.$$

Durch Quadrieren entsteht

$$k^2 + k'^2 - \varkappa^2 + 2\,kk' \geqq 0,$$
$$k^2 + k'^2 - \varkappa^2 - 2\,kk' \leqq 0$$

und hieraus durch Multiplikation

$$(k^2 + k'^2 - \varkappa^2)^2 - 4\,k^2k'^2 \leqq 0. \tag{18}$$

Der Energiesatz für die Korpuskel in den beiden Zuständen k, k' lautet

$$h^2 c^2 k^2 = E^2 - E_0^2, \quad hc^2k'^2 = E'^2 - E_0^2 \tag{19}$$

und der für das Photon

$$E - E' = h\nu = hc\varkappa,$$

oder quadriert:

$$h^2c^2\varkappa^2 = (E - E')^2. \tag{20}$$

Wir setzen (19), (20) in (18) ein und erhalten nach gehöriger Zusammenziehung

$$E_0^2\,(E - E')^2 \leqq 0,$$

also einen Widerspruch. (17) ist mithin unmöglich und es gilt notwendig $U = 0$.

Den Grund dafür, daß ein solcher spontaner Übergang beim Wasserstoff-Elektron möglich war, erkennen wir nun darin, daß die Impulsbilanz hier durch die Mitwirkung des Wasserstoff-Kerns erfüllt werden kann; das gebundene Elektron kann seinen Impuls-Überschuß an den Kern übertragen, der dann einen Rückstoß erleidet. Man kann dies vergleichen mit der den Chemikern geläufigen Reaktions-Steigerung durch Oberflächen-Katalyse, die ja auch auf der Außer-Kraft-Setzung des Impulssatzes beruht.

Können wir die dem gebundenen Elektron verhängnisvollen negativen Energie-Niveaus los werden? Sie gehören zum **vollständigen System der Eigenwerte** so gut wie die Niveaus positiver Energie. Zur Darstellung eines allgemeinen Zustandes sind sie ebenso nötig wie diese. Z. B. hat sich gezeigt[1], daß sie bei der Streuung des Lichtes mitwirken müssen,

[1]) J. Waller, Zeitschr. f. Phys. **61**, 837 (1930).

wenn anders die richtige Rayleighsche Streuformel von der Dirac-Theorie wiedergegeben werden soll. Dementsprechend sind alle Versuche, durch etwaige Abänderung der Dirac-Gleichung die negativen Energie-Niveaus zu unterdrücken, gescheitert.

Es kann also nur die Frage sein, wie wir diese Energie-Niveaus unschädlich machen können. Den Weg hierzu hat Dirac gezeigt. Er dekretiert: Alle negativen Energie-Zustände sind mit Elektronen besetzt. Dann verbietet das Pauli-Prinzip den Übergang in diese Niveaus, und die Stabilität des Wasserstoff-Atoms ist gerettet!

Wie aber, wenn wir eines dieser Elektronen aus der Unterwelt der negativen Energieniveaus in die Oberwelt der positiven künstlich heraufheben? Das Mittel dazu bietet der Photo-Effekt bei genügender Frequenz der erregenden Lichtwelle[1]). Wir sahen oben, daß die härtesten radioaktiven γ-Strahlen eine Energie $h\nu > 2\,E_0$ haben, also die erforderliche Hubarbeit leisten können. Um so mehr können es die Photonen, die in der kosmischen Strahlung enthalten sind. Als Resultat dieses Förder-Prozesses tritt ein Elektron als neu-erschaffen in die beobachtbare Oberwelt ein. Aber es ist noch etwas Zweites geschaffen, nämlich ein Loch in der Unterwelt. Wie wirkt und wie verhält sich dieses Loch? Wir behaupten: wie ein positives Elektron.

Der allgemeine Beweis dafür liegt in folgendem. Wir schreiben die Dirac-Gleichung (2. 4) für den stationären Fall

$$u = \psi\, e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{21}$$

in vektorieller Form hin:

$$\left\{\left(\vec{\gamma}, \operatorname{grad} - \frac{i e}{\hbar c}\mathfrak{A}\right) - \gamma_4 \frac{E - e V}{\hbar c} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} \psi = 0. \tag{1}$$

---

[1]) Wir müssen hinzufügen: „und bei Mitwirkung eines hinreichend starken Kernfeldes", welches hier wie bei jedem Photoeffekt (vgl. Kap. VII) für die Erfüllung des Impulssatzes sorgen muß. In der Tat können wir den hier postulierten Photoeffekt ansehen als den inversen Prozeß zu dem spontanen Übergang des Wasserstoff-Elektrons aus einem (kontinuierlichen oder auch diskreten) positiven in ein negatives Energie-Niveau, wobei die ausgestrahlte Energiedifferenz der eingestrahlten Energie im Photoeffekt entspricht. Ebenso wie bei jenem spontanen Übergang ist daher auch bei dem zu ihm inversen Photoeffekt das Kernfeld für die Impuls-Bilanz unerläßlich. Wir erkennen dies ohne Rechnung in dem besonderen Falle, daß die Energie $h\nu$ des Photons wenig größer als $2\,E_0$ ist, also zur Erzeugung der Ruheenergie des Paares (Positron und Elektron) nur gerade ausreicht. Für die kinetische Energie der beiden Partikeln bleibt dann kein nennenswerter Betrag übrig. Sie können daher nicht den Impuls des Photons $h\nu/c \sim 2\,m_0 c$ aufnehmen, weil dann mindestens eine der beiden Partikeln eine Geschwindigkeit von der Größenordnung c haben müßte

V_1 bedeutet die potentielle Energie für die Ladung 1, also dasselbe wie das (gewöhnlich mit φ bezeichnete) skalare elektrodynamische Potential; wir setzen in (1) $E > 0$ (oberes Energieband) und $e < 0$ (gewöhnliches negatives Elektron) voraus.

Jetzt kehren wir das Vorzeichen bei e um, betrachten also statt des gewöhnlichen negativen Elektrons ein hypothetisches „Positron". Seine Wellenfunktion bezeichnen wir mit ψ_+. Wir erhalten dabei aus (I):

$$\text{(II)} \qquad \left\{\left(\vec{\gamma}, \operatorname{grad} + \frac{ie}{hc}\mathfrak{A}\right) - \gamma_4 \frac{E + eV_1}{hc} + \frac{E_0}{hc}\right\} \psi_+ = 0.$$

Andrerseits betrachten wir ein gewöhnliches Elektron im negativen Energiebande und nennen seine Wellenfunktion ψ'. Wir kehren also in (I) das Vorzeichen von E um und erhalten:

$$\text{(III)} \qquad \left\{\left(\vec{\gamma}, \operatorname{grad} - \frac{ie}{hc}\mathfrak{A}\right) + \gamma_4 \frac{E + eV_1}{hc} + \frac{E_0}{hc}\right\} \psi' = 0.$$

Dies ist im wesentlichen dieselbe Gleichung wie (II). „Im wesentlichen" soll heißen, daß (II) und (III) sich nur im Vorzeichen von γ_4 und i unterscheiden. Da aber $\gamma = (\vec{\gamma}, \gamma_4)$ und $\gamma' = (\vec{\gamma}, -\gamma_4)$ sowie $+i$ und $i' = -i$ denselben Multiplikationsregeln genugen, so erhalt man aus jeder Lösung ψ_+ von (II) eine Lösung ψ' von (III), sofern man in ψ_+ die „unwesentliche" Vertauschung (γ, i) mit (γ', i') vornimmt.

Dasselbe wie von den Eigenfunktionen gilt aber auch von den Stromdichte-Vektoren, auf die es uns ja eigentlich ankommt. Nach ihrer Definition haben wir für das Positron

$$\text{(IV)} \qquad \Gamma \vec{j}_+ = i c\, \overline{\psi}_+ \vec{\gamma}\, \psi_+, \quad \Gamma \varrho_+ = \overline{\psi}_+ \gamma_4\, \psi_+$$

und bei Vertauschung von (γ, i) mit (γ', i')

$$\text{(V)} \qquad \Gamma \vec{j}' = -i c\, \overline{\psi}' \vec{\gamma}\, \psi', \quad \Gamma \varrho' = -\overline{\psi}' \gamma_4\, \psi'.$$

Wenn wir hier von dem gemeinsamen negativen Vorzeichen absehen, ist (V) der Stromdichte-Vektor, der zum Zustande ψ', also zum Elektron im negativen Energiebande gehört. Das gemeinsame negative Vorzeichen können wir aber in den ohnehin hinzuzudenkenden Nullteiler aufnehmen. Wir schließen also aus (IV) und (V)

$$\text{(VI)} \qquad \vec{j}' = \vec{j}_+, \quad \varrho' = \varrho_+$$

und können sagen:

Das Positron verhält sich im Felde V_1, $\mathfrak{A}$ bei positiver Energie E ebenso wie das negative Elektron im Felde V_1, $\mathfrak{A}$ bei negativer Energie $-E$.

Wir wollen und müssen annehmen[1]), daß wenn alle negativen Energie-Niveaus von negativen Elektronen besetzt sind, dies in der Oberwelt der positiven Energie-Niveaus sich in keiner Weise bemerkbar macht.

Um dieser Annahme Rechnung zu tragen, ändern wir die Dichte-Definition (und entsprechend die Strom-Definition) formal in folgender Weise ab („Subtraktions-Formalismus"):

$$\Gamma \varrho = \sum_{\substack{\text{besetzt} \\ E \gtrless 0}} \bar{\psi} \gamma_4 \psi - \sum_{\substack{\text{alle} \\ E < 0}} \bar{\psi} \gamma_4 \psi. \tag{VII}$$

Die erste Summe bedeutet: Summation uber alle besetzten Energie-Niveaus, positive und negative, die zweite Summe dagegen: Summation uber alle negativen Niveaus, besetzte und unbesetzte. Die erste Summe, fur sich genommen, wäre nach der Schrodingerschen oder Diracschen Dichte-Formel der naturgemäße Ausdruck fur die hier betrachtete Gesamtheit von Elektronen. Da sie aber divergent ist, ziehen wir die zweite ebenfalls divergente Summe ab; diese ist konstant, d. h. von den Besetzungszahlen unabhängig und ruckt das Nullniveau der Dichte ins Endliche. Zur Prufung von (VII) spezialisieren wir:

a) Vakuum, kein positives, alle negativen Niveaus besetzt. In (VII) hebt sich der erste gegen den zweiten Term fort und man erhält $\varrho = 0$.

b) Ein gewohnliches Elektron von positiver Energie. Da alle negativen Energie-Niveaus besetzt sind, heben sich die diesbezüglichen Anteile in (VII) heraus; es bleibt, wie es sein soll, nur die Dichte-Verteilung des einen besetzten positiven Energie-Niveaus übrig.

c) Ein Diracsches Loch, kein positives, alle negativen Niveaus besetzt, bis auf eines. Es bleibt in der Differenz nur die diesem einen Niveau entsprechende Dichteverteilung übrig, und zwar mit negativem Vorzeichen (fehlendes Elektron!). Gehen wir von der Teilchen-Dichte ϱ durch Multiplikation mit der Elektronen-Ladung $-|e|$ zur Ladungs-Dichte über, so erhalten wir in $|e|\,|\varrho|$ auch formal die Ladungs-Verteilung des Positrons.

Daher unsere obige Behauptung: Ein Diracsches Loch verhält sich wie ein Positron. Es wird von einem Proton abgestoßen,

[1]) Die Schwierigkeit dieser Annahme besteht darin, daß selbst im Vakuum (alle Zustände positiver Energie unbesetzt) wegen der Zustände negativer Energie unendlich große Ladungen vorhanden wären. Es kommt darauf an, diese Ladungen (z. B. für die Licht-Fortpflanzung im Vakuum!) formal unschädlich zu machen, indem man neuartige Vorschriften für das Rechnen mit diesen Ladungen macht, vgl. namentlich P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 150 (1934), und W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **90**, 209 (1934). Unser Ansatz (VII) ist nur ein erster Schritt in dieser Richtung.

von einem Magnetfeld im umgekehrten Sinne abgelenkt wie ein Elektron.

Wir schließen mit einem Dokument[1]), welches durch die Studien des Ehepaares Curie-Joliot ans Licht gefördert ist: der Wilson-Aufnahme von der Geburt eines Zwillingspaares Elektron-Positron, hervorgerufen durch die γ-Strahlen von ThC″, einer veritablen und photographisch fixierbaren „Materialisation“ von Strahlungs-Energie. Beide Korpuskeln treten plötzlich aus dem Nichts (der Diracschen Unterwelt) im gleichen Raum-Zeitpunkte auf: das Elektron links, aus seinem Anfangszustande negativer Energie durch den Photo-Effekt des γ-Strahles in die Oberwelt emporgehoben, das Positron rechts, die entstandene Lücke in der Unterwelt anzeigend. Die Krümmung der Elektronenbahn links bringt die Wirkung des eingeschalteten Magnetfeldes zur Anschauung, die umgekehrte Krümmung der Positronenbahn rechts zeigt, daß das Magnetfeld auf das Diracsche Loch im umgekehrten Sinne wirkt, wie auf das negative Elektron, also in demjenigen Sinne, der einer Korpuskel von gleicher Masse und entgegengesetzter Ladung entspricht.

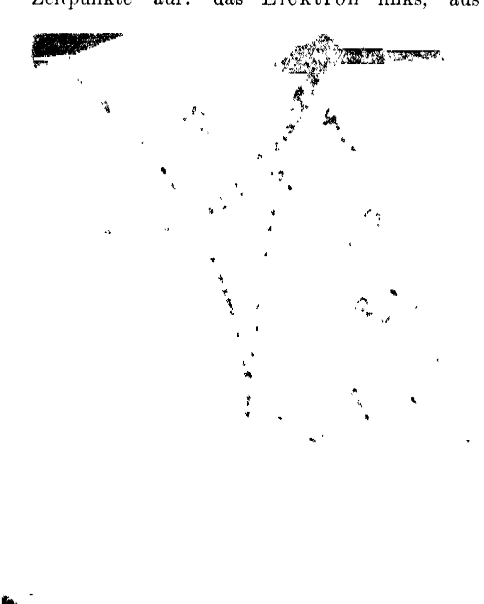


Fig. 17.
Aufnahme von Curie-Joliot
Paar-Erzeugung durch γ-Strahlen von ThC″.

Im einzelnen lesen wir aus der Figur ab:

Die Geschwindigkeit beider Partner ist verschieden; das Positron (schwächer gekrümmte Bahn rechts) hat den größeren Teil der verfügbaren Energie übernommen. Diese ist (vgl. S. 303):

$$h\nu_{\mathrm{Th\,C''}} - 2\,mc^2 = 2{,}6 \cdot 10^6 - 1{,}0 \cdot 10^6 = 1{,}6 \cdot 10^6 \text{ e-Volt},$$

[1]) Compt. rend. **196**, 1581, Mai 1933.

was ziemlich genau übereinstimmt mit der Summe der aus den Bahnkrümmungen zu entnehmenden Energien von Elektron und Positron. Nur diese Summe ist vorgeschrieben; die Aufteilung auf die beiden Partner bleibt unbestimmt, wobei aber nach einer Untersuchung von Bethe und Heitler[1]) bei „kleiner" Total-Energie die Aufteilung zu gleichen Teilen, bei „großer" Total-Energie die Bevorzugung eines der beiden Partner am häufigsten vorkommt. Von der Art des Kerns, der, vgl. die Anm. auf S. 311, bei der Paar-Erzeugung notwendigerweise mitwirken muß (im vorliegenden Falle Luft, in anderen Fällen Al, Pb usw.) scheint die Aufteilung merklich unabhängig[2]).

Bei der Deutung der Figur wurde angenommen, daß die Massen von Elektron und Positron gleich sind. Dies ist durch schöne Ablenkungs-Versuche von Thibaud[3]) (e/m-Messungen) mit bemerkenswerter Genauigkeit direkt nachgewiesen worden — die Diracsche Lochertheorie schließt diese Massengleichheit offenbar als notwendiges Postulat ein.

§ 11

Das Kleinsche Paradoxon

O. Klein[4]) hat entdeckt, daß sich die Diracschen Zustände negativer Energie unter Umständen im Verhalten eines Elektrons positiver Energie bemerklich machen und zu höchst paradoxen Folgerungen führen, ohne daß wie im vorigen Paragraphen das Elektron aus der „Unterwelt" des negativen in die „Oberwelt" des positiven Energiebandes durch einen Strahlungs-Prozeß gehoben zu werden braucht.

Es handle sich um den Durchgang eines Elektrons durch eine Potentialschwelle V, wie wir sie in Kap. 1, § 4 nach Schrödinger behandelt haben. Wir nehmen die Schwelle wie dort zunächst als unendlich steil an. Die Sprungstelle liege wieder bei $x = 0$; der Zustand sei eindimensional (nur von x abhängig). Die Zeitabhängigkeit sei gegeben durch

$$e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \; E \text{ positiv und } > E_0.$$

[1]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. **146**, 83 (1934).

[2]) Nach Bemerkungen von F. Joliot in Rapports du 7me Congrès Solvay, Paris 1934, S. 149; vgl. auch G. Herzog u. P. Scherrer, Journ. de Phys. **6**, 489 (1935) (Beobachtungen auf dem Jungfrau-Joch, durch die die Regel von Bethe und Heitler bestätigt wird), ferner H. Klarmann u. W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. **101**, 489 (1936) (Nebelkammer-Beobachtungen in Xenon und Krypton).

[3]) J. Thibaud, Journ. de phys. **5**, 1934 (e/m-Messungen).

[4]) Zeitschr. f. Phys. **53**, 157 (1929).

Wir setzen in der Dirac-Gleichung (2. 4)

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0, \quad \Phi_4 = i\varphi, \quad \frac{-ie}{\hbar c}\Phi_4 = \begin{cases} 0 \ldots x < 0 \\ \frac{V}{\hbar c} \ldots x > 0 \end{cases}$$

und haben daher

$$\text{(I)} \qquad x < 0 \ldots \gamma_1 \frac{d\psi}{dx} - \frac{\gamma_4 E - E_0}{\hbar c}\psi = 0,$$

$$\text{(II)} \qquad x > 0 \ldots \gamma_1 \frac{d\psi}{dx} - \frac{\gamma_4 (E - V) - E_0}{\hbar c}\psi = 0.$$

Wie wir sehen, spielen sich beide Gleichungen innerhalb der einfachen Quaternionen-Gruppe $(1, \gamma_1, \gamma_4, \gamma_{14})$ ab.

Zur Lösung von (I) setzen wir an

$$\text{(1)} \qquad \psi = A e^{ikx};$$

A muß dann wegen (I) der Gleichung genugen:

$$\text{(2)} \qquad \left(ik\gamma_1 - \frac{\gamma_4 E - E_0}{\hbar c}\right) A = 0.$$

Daraus folgt, wie in (4. 5) und (4. 9),

$$\text{(3)} \qquad k^2 = \frac{E^2 - E_0^2}{\hbar^2 c^2}$$

und

$$\text{(4)} \qquad A = \left(ik\gamma_1 - \frac{\gamma_4 E + E_0}{\hbar c}\right)\Gamma.$$

(3) ist der Energiesatz für das Gebiet I, identisch mit (vgl. 4. 7)

$$\text{(3 a)} \qquad c^2 p^2 = E^2 - E_0^2.$$

Mit der Partikular-Lösung (1) der „einfallenden Welle" ist gleichberechtigt die Partikular-Lösung

$$\text{(5)} \qquad \psi = A' e^{-ikx}$$

der bei $x = 0$ „reflektierten Welle". A' muß der mit umgekehrtem Vorzeichen von k genommenen Gl. (2) genügen. Daraus folgt wie in (4)

$$\text{(6)} \qquad A' = B\left(-ik\gamma_1 - \frac{\gamma_4 E + E_0}{\hbar c}\right)\Gamma.$$

Den γ-freien Faktor B durften wir hier hinzufugen (der entsprechende Faktor war bei A zu 1 normiert). Der Energiesatz (3) bleibt beim Vorzeichenwechsel von k natürlich ungeändert. Die allgemeine Lösung von (I) folgt aus der Superposition von (1) und (5) zu:

$$\text{(7)} \qquad \psi = A e^{ikx} + A' e^{-ikx}.$$

Für das Gebiet II setzen wir

$$\psi = A'' e^{i k' x} \tag{8}$$

mit der zu (2) analogen Bedingung

$$\left(i k' \gamma_1 - \frac{\gamma_4 (E - V) - E_0}{\hbar c}\right) A'' = 0. \tag{9}$$

Der Ansatz (8) war im Gegensatz zu (7) eingliedrig zu wählen, weil keine aus dem positiv Unendlichen einfallende Welle vorhanden sein darf. Aus (9) folgt wie oben in (3) und (4):

$$k'^2 = \frac{(E - V)^2 - E_0^2}{\hbar^2 c^2}, \tag{10}$$

$$A'' = C\left(i k' \gamma_1 - \frac{\gamma_4 (E - V) + E_0}{\hbar c}\right) \Gamma; \tag{11}$$

wegen Hinzufügung des γ-freien Faktors C vgl. das bei Gl. (6) Gesagte.

Wir haben jetzt die bei $x = 0$ geltenden Grenzbedingungen heranzuziehen, durch die die Lösungen (7) und (8) miteinander gekoppelt sind. Da die Dirac-Gleichung, im Gegensatz zur Schrödinger-Gleichung, von der ersten Ordnung ist, gewinnen wir nach der in Kap. I, § 4, Gl. (IV) beschriebenen Methode nur die eine Bedingungs-Gleichung

$$\psi_{\rm I} = \psi_{\rm II} \ldots \text{ für } x = 0, \tag{12}$$

also

$$A + A' = A''. \tag{13}$$

Diese eine Bedingung zerfällt aber wegen der γ-Faktoren in zwei. Dabei ist der rechtsseitige Γ-Faktor in (4), (6) und (11) zu beachten. Wir wählen ihn als Nullteiler unserer Quaternionen-Gruppe, also[1]) z. B. gleich $\frac{1}{2}(1 + \gamma_4)$. Dann können wir in den Ausdrücken für A, A' und A'' γ_4 einfach durch 1 ersetzen. Wir schreiben also unsere Gl. (13), indem wir sie nach $\gamma_1 \Gamma$ und Γ ordnen:

$$i[k(1 - B) - k' C]\gamma_1 \Gamma - \frac{1}{\hbar c}[(E+E_0)(1 + B) - (E - V + E_0) C]\Gamma = 0.$$

Da beide [ ] einzeln verschwinden müssen, folgt:

$$\frac{k}{k'}(1 - B) = C, \quad \frac{E + E_0}{E - V + E_0}(1 + B) = C. \tag{14}$$

[1]) Durch den Faktor $^1/_2$ „normieren“ wir Γ „auf Eins“, so daß $\Gamma^2 = \Gamma$ wird. Gleichberechtigt mit $^1/_2\,(1 + \gamma_4)$ wären bei unserer Quaternionen-Gruppe die Nullteiler

$$^1/_2\,(1 + \gamma_1) \text{ und } ^1/_2\,(1 + i\gamma_{14}),$$

welche aber nicht wie $1 + \gamma_4$ selbstadjungiert sind.

Im nicht-relativistischen Grenzfalle $E_0 \to \infty$ erhält man hieraus genau die beiden Gln. (IVc) aus Kap. I, § 4. Unsere eine Bedingung (12) ist also in der Tat den beiden dortigen Bedingungen (IV), (IVa) äquivalent.

Aus beiden Gln. (14) folgt durch Elimination von C

$$(15)\qquad B = \frac{\frac{k}{k'} - \frac{E+E_0}{E-V+E_0}}{\frac{k}{k'} + \frac{E+E_0}{E-V+E_0}} = \frac{a-b}{a+b}, \quad \begin{cases} a^2 = \dfrac{E-E_0}{E+E_0} \\ b^2 = \dfrac{E-V-E_0}{E-V+E_0} \end{cases}$$

letzteres mit Rucksicht auf (3) und (10); zugleich folgt aus der ersten oder zweiten Gl. (14)

$$(16)\qquad C = \frac{k}{k'}\frac{2b}{a+b} = \frac{E+E_0}{E-V+E_0}\frac{2a}{a+b}.$$

Wir betrachten die folgenden Spezialfälle:

$$\begin{aligned} &1)\ V = 0, \quad b = a, \quad B = 0. \\ &2)\ V = E - E_0, \quad b = 0, \quad B = 1 \\ &3)\ V = E + E_0, \quad b = \infty, \quad B = -1 \end{aligned} \Big\} B^2 = 1.$$

$$4)\ V = \infty, \quad b = 1, \quad B = \frac{a-1}{a+1}.$$

Aus dem letzten Ausdruck ergibt sich ubrigens durch Ausquadrieren im Zähler und Nenner bei Benutzung von (3a) die von Klein angegebene Formel:

$$(17)\qquad B^2 = \frac{E-cp}{E+cp}.$$

Wir nennen, vorbehaltlich näherer Begrundung (s. unten), $R = |B|^2$ den Reflexions-Koeffizienten. Wir haben dann nach (15)

$$(18)\qquad R = \begin{cases} \left(\dfrac{a-b}{a+b}\right)^2 \ldots \text{fur } V < E - E_0 \text{ und } V > E + E_0 \\ 1 \ldots \text{fur } E - E_0 < V < E + E_0 \end{cases}$$

und konstatieren:

Zwischen 1) und 2) verhält sich R im wesentlichen wie in Kap. I, § 4 für $V \leqq W$ geschildert wurde und wie es der Erwartung entspricht. $V = 0$ liefert naturlich keine Reflexion, $V = E - E_0$ totale.

Zwischen 2) und 3) liegt das Gebiet der Totalreflexion, das wir uns l. c. durch den Hinweis auf die Optik verständlich machten. In diesem ganzen Gebiet ist $b^2 < 0$, also b rein imaginär, während a reell bleibt. Hier wird daher, wie bereits in (18) angegeben, $R = 1$.

Zwischen 3) und 4) dagegen wird das Verhalten paradox. Hier sind a und b reell, also $R < 1$. Die Reflexion ist nicht mehr total, sondern partiell,

trotzdem die Energie E nicht ausreicht, den Potentialwall $V > E + E_0$ zu überwinden. Es gibt also eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron in II eindringt. Das ist vom Standpunkt der Mechanik sowohl wie der Schrödingerschen Wellenmechanik unverständlich (in letzterer entspricht das fragliche Gebiet dem Grenzfall $V \rightarrow \infty$). Fig. 18 gibt eine Übersicht über das Verhalten von R (Abszisse) bei wachsendem V (Ordinate).

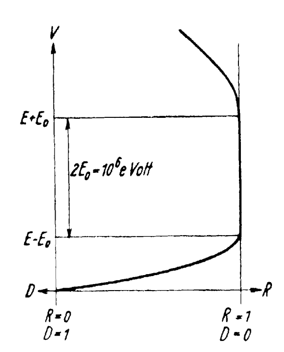


Fig. 18.
Abhängigkeit des Reflexions-Koeffizienten R und des Durchlaß-Koeffizienten D von der Höhe des Potentialwalles V.

Zur näheren Begründung der Aussage $R = |B|^2$ berechnen wir Dichte und Strom einerseits für die einfallende, andrerseits für die reflektierte Welle. (Für die Interferenzen zwischen beiden Wellen interessieren wir uns nicht, genauer gesagt: wir denken sie uns durch Mittelbildung über ein gegen die Wellenlänge großes Intervall fortgeschafft.) Dazu müssen wir zunächst die adjungierten Wellenfunktionen kennen. Wir nennen sie φ und stellen sie mit den ursprünglichen ψ zusammen, wobei wir bei Benutzung des gleichen selbstadjungierten Nullteilers $\Gamma = \frac{1}{2}(1 + \gamma_4)$ die in (4) und (6) vorkommenden γ_4 durch 1 ersetzen können.

Einfallende Welle

$$\psi = q\, e^{ikx}\, \Gamma, \quad \varphi = \Gamma\, q\, e^{-ikx}; \tag{19}$$

$$q = i k \gamma_1 - \frac{E + E_0}{\hbar c} \text{ ist selbstadjungiert.}$$

Reflektierte Welle

$$\psi = B\, q^*\, e^{-ikx}\, \Gamma, \quad \varphi = B^*\, \Gamma\, q^*\, e^{+ikx}. \tag{20}$$

Zur Bildung des Dichte-Ausdrucks[1])

$$\Gamma \varrho = \varphi\, \gamma_4\, \psi \tag{21}$$

bemerken wir, daß bei der Überschiebung von γ_4 über den in ψ enthaltenen Faktor q (bzw. q^*) dieser übergeht in q^* (bzw. q). Wir haben daher

$$\Gamma \begin{Bmatrix} \varrho_e \\ \varrho_r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 \\ B^* B \end{Bmatrix} \Gamma \begin{Bmatrix} q\, q^* \\ q^*\, q \end{Bmatrix} \Gamma.$$

[1]) Die hier folgenden Rechnungen sind offenbar nur Spezialisierungen des allgemeinen Reduktions-Verfahrens in § 5, das dort für die volle Gruppe von 16 γ-Einheiten durchgeführt wurde, hier vereinfacht für unsere Quaternionen-Gruppe.

Hier ist $q q^*$ γ-frei, nämlich

$$q q^* = q^* q = k^2 + \left(\frac{E + E_0}{\hbar c}\right)^2 = \frac{2E(E + E_0)}{(\hbar c)^2}.$$

Wir können also auch schreiben

$$\left.\begin{matrix}\varrho_e \\ \varrho_r\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}1 \\ |B|^2\end{matrix}\right\} E G, \quad G = \frac{2(E + E_0)}{(\hbar c)^2}. \tag{22}$$

Sodann treten bei der Bildung des Stromes

$$\Gamma j = i c \varphi \gamma_1 \psi \tag{23}$$

die Ausdrücke auf

$$q \gamma_1 q \quad \text{bzw.} \quad q^* \gamma_1 q^*,$$

von denen wegen der rechts und links anschließenden Nullteiler Γ nur die γ-freien Bestandteile übrigbleiben. Diese sind bzw.

$$\mp 2 i k \frac{E + E_0}{\hbar c} = \pm i k \hbar c G.$$

Mit Rücksicht auf die Faktoren $i c$ in (23) und B, B^* in (20) folgt ersichtlich

$$\left.\begin{matrix} j_e \\ j_r \end{matrix}\right\} = k \hbar c^2 \left\{\begin{matrix} 1 \\ -|B|^2 \end{matrix}\right\} G. \tag{24}$$

Die Gln. (22) und (24) enthalten zunächst den Beweis unserer Behauptung $R = |B|^2$. In der Tat können wir ja den Reflexions-Koeffizienten R definieren entweder durch das Verhältnis $\varrho_r : \varrho_e$, Gl. (22), oder durch das negative Verhältnis $j_r : j_e$, Gl. (24). Überdies enthalten dieselben Gleichungen die Aussage

$$j_e = v \varrho_e, \quad j_r = - v \varrho_r, \tag{25}$$

wo v die korpuskulare Geschwindigkeit des Elektrons der Elektronenwelle bedeutet. In der Tat ist ja $k \hbar = m v$ der Impuls der einfallenden und reflektierten Welle und $E = m c^2$ ihre Energie.

In derselben Weise läßt sich der Durchlaß-Koeffizient D berechnen, und zwar aus dem Verhältnis $j_d : j_e$ (das Verhältnis $\varrho_d : \varrho_e$ ist wegen der Verschiedenheit der Geschwindigkeit v in beiden Medien hier nicht unmittelbar zu brauchen). Die Rechnung verläuft bei reellem k' der in den Gln. (23) bis (24) gegebenen parallel und kann daher unterdrückt werden. Sie liefert

$$D = \frac{j_d}{j_e} = \frac{k'}{k} \frac{E - V + E_0}{E + E_0} |C|^2 \tag{27}$$

Zur Auswertung der rechten Seite beachten wir, daß bei reellem k' (es handelt sich dabei um die beiden Gebiete $V < E - E_0$ und $V > E + E_0$) auch b und C [vgl. (15) und (16)] reell werden. Wir können daher $|C|^2 = C^2$

bilden, indem wir die beiden in (16) angegebenen Werte von C miteinander multiplizieren und in (27) eintragen. Dabei ergibt sich einfach

$$(28)\qquad D = \frac{4ab}{(a+b)^2} \dots \quad \text{für} \quad V < E - E_0 \quad \text{oder} \quad V > E + E_0.$$

Daß es im letzteren Falle, wo die Energie E des Elektrons lange nicht ausreicht, um den Potentialwall $V > E + E_0$ zu überwinden, trotzdem einen endlichen Durchlaß-Koeffizienten D gibt, ist eben das Kleinsche Paradoxon.

Ist dagegen k' imaginär (Gebiet der Totalreflexion $E - E_0 < V < E + E_0$), so wird der dem obigen q entsprechende Ausdruck nach (8) und (11)

$$q' = g\gamma_1 + f, \quad g = i k', \quad f = \frac{E - V + E_0}{\hbar c}$$

mit reellem g und f und der adjungierte Ausdruck

$$\bar{q}' = -g\gamma_1 + f;$$

infolgedessen enthält das Produkt $\bar{q}'\gamma_1 q'$ keine von γ_1 freien Glieder und es wird $\bar{\psi}'\gamma_1\psi' = 0$, also auch

$$(29)\qquad i_d = 0, \quad D = 0.$$

Wir haben auf diese Weise formal begründet, was in Kap. 1, § 4, Gl. (VII a) als physikalisch selbstverständlich vorweggenommen wurde: im Falle der Totalreflexion gibt es keinen Strom im zweiten Medium[1]) und daher auch keinen Elektronen-Durchlaß. Ferner haben wir die in Kap. 1, § 4, angemerkte Gl. (VIII)

$$(30)\qquad R + D = 1$$

jetzt allgemein abgeleitet, wie der Vergleich von (18) mit (28), (29) unmittelbar zeigt. Gl. (30) wird auch durch unsere Fig. 18 illustriert, indem dieselbe Kurve zur Darstellung von R, nach rechts weisende Skala, wie von D, nach links weisende Skala, dienen kann. Als Grenzwert von D für $V \to \infty$ ergibt sich aus (30) und (17) in der Schreibweise von Klein

$$(31)\qquad D = \frac{2cp}{E + cp},$$

bzw. in unserer Schreibweise nach (28) mit $b = 1$

$$(31\text{a})\qquad D = \frac{4a}{(a+1)^2},$$

was sich leicht in (31) umrechnen läßt.

[1]) Wohl aber gibt es eine (exponentiell abklingende) Dichte.

Die folgende Figur soll zeigen, daß das Kleinsche Paradoxon eine notwendige und verständliche Konsequenz der Diracschen negativen Energie-Niveaus darstellt. Wir haben in der linken Hälfte der Figur, $x < 0$, $V = 0$, das uns bekannte Energie-Schema für freie Elektronen aus Fig. 16 wiederholt. In der rechten Hälfte der Figur haben wir dasselbe Schema gezeichnet, aber um die Strecke $V > E + E_0$ hinaufgeschoben. Dadurch kommt das ursprünglich negative Energieband von rechts mit dem positiven Energieband von links in Kontakt. In letzterem liegt die Energie E des einfallenden Elektrons. Da der Übertritt in das zweite Medium bei konstanter Energie erfolgt, wie schon bei Fig. 4 betont, so führt er in das ursprünglich negative Energieband, also in ein nach der Diracschen Theorie erlaubtes Energie-Niveau. Damit erklärt sich der Durchtritt durch die Potential-Schwelle $V > E + E_0$. Anders bei kleinerer Verschiebung der rechten Hälfte der Figur gegen die linke,

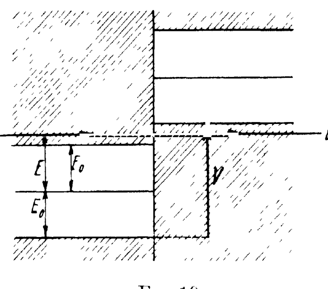


Fig. 19.

wenn nämlich $E - E_0 < V < E + E_0$. Dann würde an die in Frage kommende Partie des schraffierten Energiebandes links ein nicht schraffiertes Gebiet rechts anstoßen und der Übertritt wäre verboten; es tritt Totalreflexion ein. Unsere Figur zeigt also, daß das Kleinsche Paradoxon seinen Grund hat in dem verschobenen negativen Energiebande der Dirac-Theorie.

Daraus ergibt sich als weitere, fast noch paradoxere Folgerung, daß im Zustande $V > E + E_0$ Impuls und Geschwindigkeit des Elektrons entgegengesetzte Richtung haben. Wir schließen darauf folgendermaßen: In dem unverschobenen negativen Energie-Bande $E < 0$ ist

$$m = \frac{E}{c^2} < 0, \quad cp = \sqrt{E^2 - E_0^2} > 0$$

(bei positiver Wahl des Vorzeichens der Quadratwurzel) und die Gruppengeschwindigkeit

$$v = \frac{p}{m} = \frac{c}{E}\sqrt{E^2 - E_0^2} < 0.$$

In dem unverschobenen Zustande ist also v und p entgegengerichtet. Dasselbe gilt aber auch in dem um V verschobenen Energiebande. Hier

übernimmt $E - V$ die Rolle der „Energie" E und es ist $E - V < 0$ (nacl
unserer Annahme $V > E + E_0$ sogar $< - E_0$). Daher wird auch jetz

$$m = \frac{c^2}{E - V} < 0, \quad c\,p = \sqrt{(E - V)^2 - E_0^2} > 0$$

und

$$v = \frac{p}{m} = \frac{c}{E - V} \sqrt{(E - V)^2 - E_0^2} < 0.$$

Wir erkennen hiernach auch in diesem Verhalten von Impuls und Geschwindigkeit eine Folge des negativen Diracschen Energie-Bandes.

Klein war ursprünglich geneigt, in diesen Paradoxien eine ernstliche Schwierigkeit für die Diracsche Theorie zu sehen. Die praktische Beseitigung dieser Schwierigkeit verdanken wir F. Sauter. Er ersetzte die unendlich steile Stufe durch eine geneigte und zeigte, daß dann im Gebiete $V > E + E_0$ der Durchlaß-Koeffizient D klein gegen 1 wird, vorausgesetzt, daß der Anstieg des Potentials für die Strecke der Comptonschen Wellenlänge klein gegen E_0 ist. Für derart abgeglichene Stufen ist dann die Kleinsche Paradoxie praktisch beseitigt.

Sauter legte zuerst[1]) einen geradlinigen Anstieg von der Art der Fig. 3, S. 25, zugrunde, wurde dabei aber zu recht komplizierten analytischen Verhältnissen geführt. Einfacher ist eine zweite Methode[2]), bei der die analytisch einheitliche Stufe der Fig. 5 von S. 30 zugrunde liegt.

Dann gilt für das ganze Gebiet $-\infty < x < +\infty$ die Dirac-Gleichung

$$\gamma_1 \frac{d\psi}{dx} - \frac{1}{\hbar c}\left[\gamma_4 \left(E - \frac{V}{1 + e^{-\alpha x}}\right) - E_0\right]\psi = 0,$$

vgl. den Ansatz (I. 4. 3) für das Potential, in dem wir jetzt wegen des Anschlusses an das vorhergehende V statt U geschrieben haben, so daß V jetzt die Stufenhöhe, nicht die Stufenform bedeutet. Durch die Substitution $y = -e^{-\alpha x}$, vgl. (I. 4. 5), entsteht

$$(32) \qquad \gamma_1\, y\,(1 - y)\frac{d\psi}{dy} + \frac{1}{\hbar c \alpha}\left[(1 - y)\,(\gamma_4 E - E_0) - \gamma_4 V\right]\psi = 0.$$

Zur Integration dieser Gleichung ist es wegen der in (34) auszuführenden Elimination bequem, von den drei S. 317 genannten Nullfaktoren der Quaternionen-Gruppe

$$\Gamma = \tfrac{1}{2}(1 + \gamma_4), \quad \Gamma = \tfrac{1}{2}(1 + \gamma_1), \quad \Gamma = \tfrac{1}{2}(1 + i\gamma_{14})$$

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. **69**, 742 (1931). Diese Arbeit ist auch deshalb bemerkenswert, weil sie den analytischen Apparat enthält, auf den Heisenberg und Euler eine Verallgemeinerung der Maxwellschen Theorie für starke Felder gründen; vgl. Zeitschr. f. Phys. **98**, 714 (1936).

[2]) Zeitschr. f. Phys. **73**, 547 (1931).

den letzten zu wählen, und den Ansatz zu machen:

$$\psi = (\psi_0 + \gamma_1 \psi_1)\,\Gamma, \quad \Gamma = \tfrac{1}{2}(1 + i\gamma_{14}). \tag{33}$$

Beim Eintragen in (32) kann man γ_4 durch $-i\gamma_1$ ersetzen, weil

$$\gamma_4 \Gamma = -i\gamma_1 \cdot i\gamma_{14}\Gamma \quad \text{und} \quad i\gamma_{14}\Gamma = \Gamma$$

ist; es bleiben also nur Terme mit Γ und $\gamma_1 \Gamma$ übrig, die einzeln verschwinden müssen. Man erhält daher die simultanen Differentialgleichungen für ψ_0 und ψ_1:

$$\left\{\begin{aligned} &y(1-y)\frac{d\psi_0}{dy} - \frac{i}{\hbar c a}[(1-y)E - V]\,\psi_0 = \frac{E_0}{\hbar c a}(1-y)\,\psi_1,\\ &y(1-y)\frac{d\psi_1}{dy} + \frac{i}{\hbar c a}[(1-y)E - V]\,\psi_1 = \frac{E_0}{\hbar c a}(1-y)\,\psi_0. \end{aligned}\right. \tag{34}$$

Entnimmt man den Wert von ψ_1 aus der ersten Gleichung und setzt ihn in die zweite ein, so folgt eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für ψ_0; ebenso wenn man ψ_0 aus der zweiten in die erste Gleichung einsetzt, eine solche für ψ_1. Wir schreiben, beide zusammenfassend.

$$\begin{aligned} &y^2(1-y)\frac{d^2\psi_{0,1}}{dy^2} + y(1-y)\frac{d\psi_{0,1}}{dy}\\ &+ \left\{\frac{1-y}{(\hbar c a)^2}\left[\left(E - \frac{V}{1-y}\right)^2 - E_0^2\right] \pm \frac{iV}{\hbar c a}\,\frac{y}{1-y}\right\}\psi_{0,1} = 0. \end{aligned} \tag{35}$$

Dies bringen wir in zwei Schritten auf die Form der hypergeometrischen Differentialgleichung.

Erster Schritt, vgl. (I. 4. 6): $\psi_{0,1} = y^{\mu}\,\varphi_{0,1}$. Es entsteht:

$$\begin{aligned} &y^2(1-y)\frac{d^2\varphi_{0,1}}{dy^2} + (2\mu + 1)\,y(1-y)\frac{d\varphi_{0,1}}{dy}\\ &+ \left\{(1-y)\left(\mu^2 + \frac{1}{(\hbar c a)^2}\left[\left(E - \frac{V}{1-y}\right)^2 - E_0^2\right]\right) \pm \frac{iV}{\hbar c a}\,\frac{y}{1-y}\right\}\varphi_{0,1} = 0. \end{aligned} \tag{35a}$$

Wir wollen erreichen, daß diese Gleichung durch y teilbar wird. Dazu muß die $\{\}$ für $y = 0$ verschwinden. Also

$$\mu^2 = -\frac{1}{(\hbar c a)^2}[(E - V)^2 - E_0^2] = -\frac{k'^2}{a^2} \tag{36}$$

[vgl. (10) und (I. 4. 13)].

Ferner setzen wir zur Abkürzung

$$\nu^2 = -\frac{1}{(\hbar c a)^2}[E^2 - E_0^2] = -\frac{k^2}{a^2} \tag{36a}$$

[vgl. (8) und (I. 4. 15)].

Wir können dann statt (35a) schreiben:

$$(37)\quad y\,(1-y)\,\frac{d^2\varphi_{0,1}}{d\,y^2}+(2\,\mu+1)\,(1-y)\,\frac{d\,\varphi_{0\,1}}{d\,y}$$
$$+\left\{\nu^2-\mu^2+\frac{1}{1-y}\left(\frac{V^2}{(h\,c\,a)^2}\pm\frac{i\,V}{h\,c\,a}\right)\right\}\varphi_{0,1}=0.$$

Zweiter Schritt: $\varphi_{0,1}=(1-y)^{\pm\lambda}\chi_{0,1}$. Man erhalt aus (37)

$$(38)\quad y\,(1-y)\,\frac{d^2\chi_{0,1}}{d\,y^2}+(2\,\mu+1-(2\,\mu\pm 2\,\lambda+1)\,y)\,\frac{d\,\chi_{0,1}}{d\,y}$$
$$+\left\{\nu^2-\mu^2\pm\lambda\,(2\,\mu+1)+\frac{y}{1-y}\,(\lambda^2\mp\lambda)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{1-y}\left(\frac{V^2}{(h\,c\,a)^2}\pm\frac{i\,V}{h\,c\,a}\right)\right\}\chi_{0,1}=0.$$

Wir wollen erreichen, daß der Nenner $1-y$ aus dieser Gleichung fortfällt. Dazu schreiben wir die $\{\,\}$ folgendermaßen um:

$$(38\,a)\quad \{\,\}=\nu^2-\mu^2\pm\lambda\,(2\,\mu+1)-\lambda^2\pm\lambda$$
$$+\frac{1}{1-y}\left(\lambda^2\mp\lambda+\frac{V^2}{(h\,c\,a)^2}\pm i\,\frac{V}{h\,c\,a}\right).$$

Machen wir also

$$(38\,b)\qquad \lambda=i\,\frac{V}{h\,c\,a},$$

so verschwindet das letzte Glied in (38a) und es bleibt

$$(38\,c)\quad \{\,\}=\nu^2-\mu^2\pm 2\,\mu\,\lambda-\lambda^2=-(\mu+\nu\mp\lambda)\,(\mu-\nu\mp\lambda).$$

Damit erhalten wir statt (38)

$$(39)\quad y\,(1-y)\,\frac{d^2\chi_{0,1}}{d\,y^2}+(2\,\mu+1-(2\,\mu\pm 2\,\lambda+1)\,y)\,\frac{d\,\chi_{0,1}}{d\,y}$$
$$-(\mu+\nu\pm\lambda)\,(\mu-\nu\pm\lambda)\,\chi_{0,1}=0.$$

Dies ist nun in der Tat die hypergeometrische Differentialgleichung mit den Parametern:

$$(39\,a)\quad a_{0,1}=\mu+\nu\pm\lambda,\quad b_{0,1}=\mu-\nu\pm\lambda,\quad c_{0,1}=2\,\mu+1.$$

Wir integrieren also (39) durch

$$(39\,b)\quad \chi_{0,1}=C_{0,1}F_{0,1};\; F_{0,1}=F\,(\mu+\nu\pm\lambda,\,\mu-\nu\pm\lambda,\,2\,\mu+1,\,y).$$

Um die Konstante $C_0:C_1$ zu bestimmen, mussen wir auf (34) zurück gehen. Wir haben

$$(40)\qquad \psi_0=C_0\,y^\mu\,(1-y)^\lambda\,F_0,\quad \psi_1=C_1\,y^\mu\,(1-y)^{-\lambda}F_1$$

und insbesondere für $y=0$ bis auf höhere Potenzen von y mit $F_0=F_1=$

$$\psi_0=C_0\,y^\mu,\qquad \psi_1=C_1\,y^\mu,$$
$$y\,\frac{d\,\psi_0}{d\,y}=\mu\,C_0\,y^\mu,\qquad y\,\frac{d\,\psi_1}{d\,y}=\mu\,C_1\,y^\mu.$$

Somit nach (34)

$$\left[\mu - \frac{i}{\hbar c a}(E - V)\right] C_0 = \frac{E_0}{\hbar c a} C_1,$$

$$\left[\mu + \frac{i}{\hbar c a}(E - V)\right] C_1 = \frac{E_0}{\hbar c a} C_0,$$

woraus folgt

$$\left(\frac{C_0}{C_1}\right)^2 = \frac{\mu + \frac{i}{\hbar c a}(E - V)}{\mu - \frac{i}{\hbar c a}(E - V)}.$$

Man verifiziert nach (36), (36a) und (38b) leicht

$$\frac{i}{\hbar c a}(E - V) = \frac{\nu^2 - \mu^2 - \lambda^2}{2\lambda},$$

hat also auch

$$\text{(40a)} \quad \left(\frac{C_0}{C_1}\right)^2 = \frac{2\lambda\mu + \nu^2 - \mu^2 - \lambda^2}{2\lambda\mu - \nu^2 + \mu^2 + \lambda^2} = -\frac{(\mu + \nu - \lambda)(\mu - \nu - \lambda)}{(\mu + \nu + \lambda)(\mu - \nu + \lambda)},$$

oder nach (39a)

$$\text{(40b)} \quad \left(\frac{C_0}{C_1}\right)^2 = -\frac{a_1 b_1}{a_0 b_0}, \quad C_0 = \frac{C}{\sqrt{a_0 b_0}}, \quad C_1 = \frac{i C}{\sqrt{a_1 b_1}}.$$

Aus (33) und (40) folgt hiernach

$$\text{(41)} \quad \psi = C y^{\mu} \left(\frac{(1 - y)^{\lambda}}{\sqrt{a_0 b_0}} F_0 + i\gamma_1 \frac{(1 - y)^{\lambda}}{\sqrt{a_1 b_1}} F_1\right)\Gamma.$$

Wir verfahren nun ebenso wie in Kap. I, § 4, indem wir zu den beiden Grenzfällen übergehen:

a) $\qquad x \to +\infty, \quad y \to 0,$

b) $\qquad x \to -\infty, \quad y \to -\infty.$

a) Wegen $F(0) = 1$ und $y = -e^{-a x}$ wird mit Rücksicht auf (36) bei passender Wahl des Vorzeichens von μ:

$$\text{(42)} \quad \psi = C(-1)^{\mu} e^{i k' x} \left(\frac{1}{\sqrt{a_0 b_0}} + \frac{i\gamma_1}{\sqrt{a_1 b_1}}\right)\Gamma.$$

b) Die asymptotischen Grenzwerte der F für $y \to -\infty$ entnehmen wir aus Zusatz 16, Gl. (19) und (24), (24a), nämlich, bei der erforderlichen Umänderung der Bezeichnungen:

$$F_0 = D_0(-y)^{-a_0} + E_0(-y)^{-b_0}, \quad F_1 = D_1(-y)^{-a_1} + E_1(-y)^{-b_1},$$

$$\text{(43)} \quad D_{0,1} = \frac{\Gamma(b_{0,1} - a_{0,1})\,\Gamma(c_{0,1})}{\Gamma(b_{0,1})\,\Gamma(c_{0,1} - a_{0,1})}, \quad E_{0,1} = \frac{\Gamma(a_{0,1} - b_{0,1})\,\Gamma(c_{0,1})}{\Gamma(a_{0,1})\,\Gamma(c_{0,1} - b_{,01})}.$$

Ferner ersetzen wir in (41) $(1-y)^{\pm\lambda}$ durch $(-y)^{\pm\lambda}$ und gehen von y zu x über. Mit Rücksicht auf (39a) und (36a) kommt:

$$\psi = C(-1)^{u}\left[\frac{D_0}{\sqrt{a_0 b_0}} + \frac{i\gamma_1 D_1}{\sqrt{a_1 b_1}}\right] e^{ikx}\,\Gamma \tag{44}$$
$$+ C'(-1)^{u}\left[\frac{E_0}{\sqrt{a_0 b_0}} + \frac{i\gamma_1 E_1}{\sqrt{a_1 b_1}}\right] e^{-ikx}\,\Gamma.$$

Hier bedeutet ersichtlich die erste Zeile die einfallende, die zweite die reflektierte Welle, während (42) die durch unsere Stufe hindurchgetretene Welle bedeutet, alle drei asymptotisch für $x = \pm\infty$ berechnet.

Wir interessieren uns hauptsächlich für den Durchlaß-Koeffizienten, Gl. (27)

$$D = \frac{j_d}{j_e},$$

und zwar speziell in dem paradoxen Gebiet, wo k' reell und $V > E + E_0$ ist. Wir berechnen also für $x \to \infty$ das zu j_d proportionale Produkt

$$i c \varphi \gamma_1 \psi, \tag{45}$$

wo nach (42) zu setzen ist:

$$\psi = C'(-1)^{u} e^{ik'x} q\,\Gamma, \quad \varphi = C^*(-1)^{-u} e^{-ik'x}\,\overline{\Gamma}\cdot q \tag{45a}$$

mit der Abkürzung

$$q = \frac{1}{\sqrt{a_0 b_0}} + \frac{i\gamma_1}{\sqrt{a_1 b_1}}. \tag{45b}$$

In (45a) ist (vgl. auch Anm. 1 von S. 317) $\overline{\Gamma} = \frac{1}{2}(1 - i\gamma_{14})$ und es gilt

$$\overline{\Gamma}\gamma_1\Gamma = \gamma_1\Gamma^2 = \gamma_1\Gamma, \quad \overline{\Gamma}\Gamma = 0.$$

Der in den reduzierten Ausdrücken von j_d, j_e übrigbleibende γ-Faktor ist also jetzt $\gamma_1\Gamma$ (nicht Γ selbst), was mit dem nicht-selbstadjungierten Charakter unseres jetzigen Nullteilers Γ zusammenhängt. Indem man diesen Faktor $\gamma_1\Gamma$ in (45) — und ebenso unten in (47) — unterdrückt, erhält man aus (45) und (45a, b):

$$j_d = i c C C^* \left(\frac{1}{a_0 b_0} - \frac{1}{a_1 b_1}\right). \tag{46}$$

Machen wir dieselbe Rechnung für die einfallende Welle, indem wir von der ersten Zeile der Gl. (44) ausgehen, so finden wir:

$$j_e = i c C C^* \left(\frac{|D_0|^2}{a_0 b_0} - \frac{|D_1|^2}{a_1 b_1}\right). \tag{47}$$

Mithin

$$D = \frac{a_1 b_1 - a_0 b_0}{|D_0|^2 a_1 b_1 - |D_1|^2 a_0 b_0}. \tag{48}$$

Nun ist nach (39a)

$$(49)\qquad \begin{cases} a_0 b_0 = (\mu + \lambda)^2 - \nu^2, \quad a_1 b_1 = (\mu - \lambda)^2 - \nu^2, \\ a_1 b_1 - a_0 b_0 = -4\mu\lambda \end{cases}$$

und nach (43)

$$(50)\qquad |D_{0,1}|^2 = \left| \frac{\Gamma(-2\nu)\,\Gamma(2\mu+1)}{\Gamma(\mu-\nu\pm\lambda)\,\Gamma(\mu-\nu\mp\lambda+1)} \right|^2.$$

Wir wollen diesen Ausdruck diskutieren für eine steile, aber nicht zu steile Stufe. [Für eine unendlich steile Stufe ergibt sich aus (50), wie es sein muß, der frühere Ausdruck (28).] Unter einer „steilen Stufe" verstehen wir eine solche, deren Breite b (gleich $4/a$, vgl. etwa Fig. 5 von S. 30) klein ist gegen die de Brogliesche Wellenlänge der einfallenden Welle (letztere proportional zu $1/k$). Es ist dann

$$(50\text{a})\qquad \frac{k}{a} \ll 1, \quad \text{also nach (36a)} \quad |\nu| \ll 1.$$

Unter einer „nicht zu steilen Stufe" verstehen wir, vgl. S. 323, eine solche deren Breite größer ist als die Compton-Wellenlänge:

$$b > \lambda_c, \quad \text{also} \quad \frac{a\,h}{m_0 c} < 4.$$

Daraus folgt, nach Erweiterung mit c:

$$\frac{E_0}{a\,h\,c} > \tfrac{1}{4}, \qquad \text{und daher auch} \qquad \frac{E_0}{a\,\hbar\,c} > \tfrac{1}{4};$$

wegen $V > E + E_0$ und Gl. (38b) ist dann um so mehr

$$(50\text{b})\qquad \frac{V}{a\,\hbar\,c} = |\lambda| > \tfrac{1}{4}.$$

Was die Größe von $|\mu|$ betrifft, so variiert diese nach (36) in dem uns interessierenden Gebiet der Kleinschen Paradoxie $E + E_0 < V < \infty$ zwischen 0 und ∞, so jedoch, daß $|\lambda \mp \mu|$ dauernd $\gg |\nu|$ bleibt.

Wegen (50a, 50b) vereinfacht sich (50) zu

$$|D_{0,1}|^2 = \left| \frac{\Gamma(2\mu+1)}{-2\nu\,\Gamma(\mu\pm\lambda)\,\Gamma(\mu\mp\lambda+1)} \right|^2$$

und nach Zusatz 7, Gl. (7) (λ und μ sind rein imaginär) zu:

$$(51)\qquad |D_{01}|^2 = \frac{|\mu|}{2\pi|\nu^2|} \left| \frac{\mu\pm\lambda}{\mu\mp\lambda} \right| \frac{\sin\pi(\mu\pm\lambda)\sin\pi(\mu\mp\lambda)}{|\sin 2\pi\mu|}.$$

Der hier vorkommende Sinus-Quotient ist identisch mit

$$\frac{\cos 2\pi\lambda - \cos 2\pi\mu}{2\,|\sin 2\pi\mu|}.$$

und kann bei Vernachlässigung von Exponentialfunktionen mit negativem Exponenten approximiert werden durch

$$\frac{1}{2}\,\frac{e^{2\pi|\lambda|}-e^{2\pi|\mu|}}{e^{2\pi|\mu|}} \sim e^{2\pi(|\lambda|-|\mu|)}. \tag{51a}$$

Neben diesem Exponential-Faktor sind die übrigen Faktoren von (51) belanglos. Derselbe Exponential-Faktor bestimmt daher auch die Größenordnung des Durchlaß-Koeffizienten D nach Gl. (48), weil auch dort die übrigen Faktoren im Zähler und Nenner belanglos sind. Wir haben daher

$$D \sim e^{-2\pi(|\lambda|-|\mu|)},$$

oder ausgeschrieben

$$D \sim e^{-\frac{2\pi}{hca}\left(V-\sqrt{(V-E)^2-E_0^2}\right)}. \tag{52}$$

Hiermit haben wir das Schluß-Ergebnis der zitierten Arbeit von **Sauter** abgeleitet.

Der Ausdruck (52) beträgt an den Grenzen des fraglichen Gebietes $V = E + E_0$ bzw. $V = \infty$:

$$\exp\left\{-\frac{2\pi}{hca}(E+E_0)\right\} \quad \text{bzw.} \quad \exp\left\{-\frac{2\pi}{hca}E\right\}.$$

Dies ist, da $E > E_0$ ist, jedenfalls kleiner als

$$\exp\left\{-\frac{2\pi}{hca}E_0\right\} = \exp\left\{-\pi^2\frac{b}{\lambda_c}\right\}. \tag{52a}$$

Unser Durchlaß-Koeffizient D verschwindet also in dem Maße, als $b > \lambda_c$ wird. In demselben Maße verschwindet aber auch die Kleinsche Paradoxie und die von hieraus für die Dirac-Theorie gefolgerte Schwierigkeit.

Es liegt nahe, die Forderung $b > \lambda_c$ zum Postulat zu erheben, entsprechend einer schon früher von *Bohr* geäußerten Vermutung. In Worten würde dies bedeuten: Es ist unmöglich ein Kraftfeld zu erzeugen, welches auf der Strecke λ_c dem Elektron eine größere Energie erteilt als E_0. Nennen wir die hierdurch gegebene, unüberschreitbare Feldstärke $\mathfrak{E}_{krit}$, so haben wir

$$e\,\mathfrak{E}_{krit}\,\lambda_c = E_0, \quad \mathfrak{E}_{krit} = \frac{m_0^2 c^3}{e h}. \tag{53}$$

Nach unseren Erfahrungen beim Kleinschen Paradoxon ist die Gültigkeit der Diracschen Theorie auf Felder $\mathfrak{E} < \mathfrak{E}_{krit}$ zu beschränken. Man kann aber weitergehen und auch die Gültigkeit der klassischen Elektrodynamik für Felder $\mathfrak{E} > \mathfrak{E}_{krit}$ leugnen. Die S. 323 genannte Arbeit sucht gerade vom Boden der Diracschen Theorie aus die Elektrodynamik für extrem starke Felder zu erweitern. Wir bemerken dazu, daß am „Rande des Elek-

trons" (Elektronenradius $r = e^2/m_0 c^2$) nach dem Coulombschen Gesetz eine noch größere Feldstärke als die kritische herrschen würde, nämlich

$$(54) \qquad \mathfrak{E}_r = \frac{e}{r^2} = \frac{m_0^2 c^4}{e^3} = 2\pi\, 137\, \mathfrak{E}_{krit}.$$

Die klassische Elektrodynamik würde also in der unmittelbaren Nachbarschaft des Elektrons sicher nicht mehr zuverlässig sein, was der heute allgemeinen Überzeugung entspricht.

§ 12

Über die Polarisation der Materiewellen

In den Anfängen der Dirac-Theorie schien es verlockend, nach dem wellenmechanischen Analogon zu den beiden Polarisations-Richtungen einer Lichtwelle zu fragen. Kann man diese beiden Richtungen vergleichen mit den beiden Spin-Richtungen bei einer Elektronen-Welle? Abgesehen davon, daß diese letztere nicht elektromagnetischer Natur ist, versagt der Vergleich in folgendem Punkte: Bei der Polarisation der Lichtwelle handelt es sich um zwei zueinander senkrechte, beim Spin der Materiewelle um zwei zueinander entgegengesetzte Richtungen — man denke an die Verhältnisse beim Stern-Gerlach-Effekt, wo der Spin eine der beiden Richtungen, parallel und antiparallel zum Magnetfelde, annimmt. In anderen Punkten herrscht aber, wie wir sehen werden, eine gewisse Analogie zwischen den beiden Erscheinungsgebieten. Wir werden daher, wie es üblich geworden ist, das ohnehin schon vieldeutige Wort Polarisation auch auf die Materiewellen anwenden, in dem Sinne, daß darunter jede Vorzugs-Richtung des Spins verstanden wird.

Bevor wir prüfen, wie eine solche Vorzugsrichtung experimentell nachzuweisen wäre, wollen wir besprechen, wie sie theoretisch zu definieren ist.

Wir knüpfen an § 2 an, wo wir in Gl. (13) den Spin-Operator einführten durch

$$(1) \qquad \sigma_x = -i\gamma_{23}, \quad \sigma_y = -i\gamma_{31}, \quad \sigma_z = -i\gamma_{12}.$$

Wir wenden diesen Operator auf eine beliebige Eigenfunktion ψ an und betrachten die Eigenwertgleichung

$$(2) \qquad \sigma_k \psi = \varepsilon \psi, \quad k = x, y, z.$$

Wir sehen sofort, daß hier der Eigenwert ε nur der Werte ± 1 fähig ist. Denn aus (2) folgt durch Iteration

$$(3) \qquad \sigma_k^2 \psi = \varepsilon^2 \psi$$

und aus (1)

$$\sigma_k^2 = -\gamma_{lm}^2 = +1;$$

also gilt nach (3) $\varepsilon = \pm 1$. Wenn man also die Eigenwert-Gleichung (2) für die k-Achse löst (die betr. Stern-Gerlach-Beobachtung anstellt), kann man immer nur entscheiden, ob der Spin zur k-Achse parallel ($\varepsilon = +1$) oder antiparallel ($\varepsilon = -1$) steht. In beiden Fällen spricht man von totaler Polarisation nach der k-Achse. Ebenso, wenn sich die Eigenfunktion aus zwei Teilen ψ_I und ψ_{II} additiv zusammensetzt, von denen der eine zu $\varepsilon = +1$, der andere zu $\varepsilon = -1$ gehört:

$$\psi = a\,\psi_I + b\,\psi_{II}. \tag{4}$$

Auch diese Eigenfunktion ist total polarisiert, aber nach einer von der k-Achse verschiedenen Richtung. Beispiele hierzu geben wir später bei Gl. (24).

Die Sache liegt hier in der Tat ähnlich wie bei den Lichtwellen, wo wir durch Überlagerung zweier zueinander senkrechten Schwingungen ψ_I und ψ_{II} wieder eine polarisierte Schwingung erhalten, die aber im optischen Falle nicht linear zu sein braucht, sondern im allgemeinen elliptisch polarisiert ist. Zu der unpolarisierten Schwingung des „natürlichen" Lichtes kommen wir optisch nur durch die inkohärente, phasen-unabhängige Überlagerung der beiden Partial-Schwingungen ψ_I und ψ_{II} zu gleichen Teilen; zu einer partiell polarisierten Schwingung durch eine ebensolche Überlagerung zu ungleichen Teilen.

Auch dies überträgt sich auf die Materiewellen. Wir sprechen von einem „natürlichen" Elektronen-Strahl, wenn wir seine phasenmäßige Zusammensetzung aus den spin-orientierten Partikular-Lösungen ψ_I, ψ_{II} nicht kennen, was im Experiment die Regel sein wird. Die mathematische Behandlung dieses Gemisches besteht dann in der inkohärenten Überlagerung z. B. von Strom und Dichte der Teilfunktionen. Dadurch kommen wir auch hier, je nach dem prozentischen Anteil der beiden Teilfunktionen, zu einer unpolarisierten oder einer partiell polarisierten Elektronen-Strahlung.

Wir wenden dieses Schema an auf den einfachsten Fall der ebenen Welle, obgleich wir später, in Kap. X sehen werden, daß gerade in diesem Fall der experimentelle Nachweis des Spins durch gewöhnliche Ablenkungs-Versuche unmöglich wird (beim Zeeman- oder beim Stern-Gerlach-Effekt, an denen der Spin entdeckt worden ist, handelt es sich ja nicht, wie bei der ebenen Welle um ein freies Elektron, sondern um ein Elektron im Atom-Verbande).

Die Fortschreitungs-Richtung der ebenen Welle sei die z-Achse, so daß $k_x = k_y = 0$ wird. Die Eigenfunktion lautet dann nach (4. 2) und (4. 9a), wenn wir den Zeitfaktor und einen Faktor i fortlassen:

$$\psi = (\gamma_3\,k + \gamma_4\,k_4 + i\,k_0)\,\Gamma e^{ikz}.$$

Wählen wir wie früher $\Gamma = \frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12})$, so können wir den Faktor γ_4 im Ausdrucke von ψ mit Γ vereinigen und einfacher schreiben

$$\psi = \psi_{\mathrm{I}} = (\gamma_3 k + K)\,\Gamma\, e^{ikz}, \tag{5}$$

wo mit Rücksicht auf (4. 8) bedeutet

$$K = k_4 + i k_0 = i\,\frac{E+E_0}{hc}. \tag{6}$$

Wir fragen, ob dieser Zustand eine Vorzugsrichtung des Spins nach der z-Achse, also in „longitudinaler Richtung" hat. Dazu bilden wir

$$\sigma_z \psi_{\mathrm{I}} = -\,i\gamma_{12}(\gamma_3 k + K)\,\Gamma\, e^{ikz}. \tag{7}$$

Hier läßt sich $i\gamma_{12}$ mit der dahinterstehenden Klammer vertauschen und mit dem Faktor $1 + i\gamma_{12}$ von Γ vereinigen. Man hat also einfach:

$$\sigma_z \psi_{\mathrm{I}} = -\,(\gamma_3 k + K)\,\Gamma\, e^{ikz} = -\,\psi_{\mathrm{I}}. \tag{8}$$

Der Zustand ψ_{I} ist total nach der negativen z-Achse polarisiert.

Wir haben bereits in § 5, S. 255, gesehen, daß es außer dem dort durch (45) dargestellten Zustand einen zweiten gibt, der sich von jenem durch Hinzufügung des Faktors γ_{31} zum Nullteiler Γ unterscheidet und mit jenem zusammen die allgemeinste Lösung der kräftefreien Dirac-Gleichung darstellt. Für unseren Fall (Fortschreitung = z-Achse) ist dieser zweite Zustand gegeben durch

$$\psi = \psi_{\mathrm{II}} = (\gamma_3 k + K)\,\gamma_{31}\,\Gamma\, e^{ikz}. \tag{9}$$

Wir behaupten, daß er die umgekehrte Spin-Richtung aufweist wie ψ_{I}. Zum Beweise wenden wir auf ψ_{II} unsern Spin-Operator $\sigma_z = -\,i\gamma_{12}$ an. Wieder ist $i\gamma_{12}$ mit der Klammer $(\gamma_3 k + K)$ vertauschbar, beim Vertauschen mit γ_{31} aber kehrt sich das Vorzeichen um. Wir erhalten daher an Stelle von (8)

$$\sigma_z \psi_{\mathrm{II}} = +\,\psi_{\mathrm{II}}, \tag{10}$$

d. h. der Zustand ψ_{II} ist total nach der positiven z-Achse polarisiert.

Wir könnten uns jetzt die Aufgabe stellen, eine z. B. nach der x-Achse polarisierte, nach der z-Achse fortschreitende ebene Welle darzustellen. Wir wollen zeigen, daß das unmöglich ist.

Der Beweis ist einfach. Wir verlangen

$$\sigma_k \psi = \varepsilon\,\psi, \quad k = x, y, z \tag{11}$$

und setzen voraus

$$L\,\psi = 0, \tag{12}$$

wo L der für unsere ebene Welle spezialisierte Operator der Dirac-Gleichung sein soll. Wir wenden σ_k auf (12) und L auf (11) an. Wir erhalten:

$$\sigma_k L\,\psi = 0 \quad \text{und} \quad L\,\sigma_k\,\psi = \varepsilon\, L\,\psi = 0, \tag{13}$$

also auch

$$(14) \qquad (\sigma_k L - L \sigma_k)\, \psi = 0.$$

Bei der ebenen Welle $\psi = A\,\Gamma e^{ikz}$ wird nun nach (2. 4), wenn wir γ_4 wieder in Γ aufnehmen und einen Faktor i weglassen:

$$(15) \qquad L = \gamma_3 k + K', \quad K' = k_4 - i k_0.$$

Mit diesem L ist ersichtlich $\sigma_z = -i\gamma_{12}$ im Sinne der Gl. (14) vertauschbar, wovon wir bereits oben bei dem ebenso gebauten Faktor in (4) und (9) Gebrauch gemacht haben. Das vorangehende Resultat von der scharfen Einstellung des longitudinalen Spins bei ψ_I und ψ_{II} wird dadurch verständlich. Dagegen ist mit L nicht vertauschbar

$$\sigma_x = -i\gamma_{23} \quad \text{oder} \quad \sigma_y = -i\gamma_{31}.$$

Man hat nämlich

$$(16) \qquad \sigma_x L - L \sigma_x = -2\,i\gamma_2 k$$

bzw.

$$(16\,\text{a}) \qquad \sigma_y L - L \sigma_y = +2\,i\gamma_1 k.$$

In (14) wurde verlangt, daß die linken Seiten dieser Gl., mit ψ multipliziert, verschwinden sollen. Das ist offenbar nach der Natur der rechten Seiten nicht der Fall. Es gibt also keinen Zustand der ebenen Welle mit scharfem transversalen Spin. Der Versuch, ihn nach dem Schema (4) mit geeignet gewählten a, b aufzubauen, muß scheitern.

Die Sache liegt anders, wenn wir den Spin nicht wie bisher in dem Ruh-System der xyz, sondern in dem mit dem Elektron mitbewegten $x'y'z'$-System messen, wenn wir also z. B.

$$\text{nicht} \quad \sigma_x \psi = \varepsilon \psi, \quad \text{sondern} \quad \sigma_x' \psi = \varepsilon \psi$$

verlangen. Im mitbewegten System gilt ja $k = 0$ und wird daher (16) mit (14) verträglich. Wir erwarten daher, daß es möglich sein wird, eine Wellenfunktion ψ anzugeben, die im xyz-System eine nach der z-Achse fortschreitende Welle bedeutet und im $x'y'z'$-System den scharfen („gequantelten") Spin $\sigma_x' = +1$ oder -1 besitzt.

Der Übergang zwischen beiden Systemen xyz und $x'y'z'$ wird durch die Lorentz-Transformation vermittelt

$$(17) \qquad z' = \frac{z - \beta c t}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad y' = y \text{ usw.}$$

Wir stellen uns auf den Standpunkt A von § 6, transformieren also die γ als Vierervektor (γ_4 tritt an die Stelle von $i c t$) und lassen ψ invariant. Wir erhalten so aus (17)

$$\gamma_3' = \frac{\gamma_3 + i\beta\gamma_4}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \gamma_2' = \gamma_2 \text{ usw.}$$

und
$$\sigma'_x = -i\gamma'_2\gamma'_3 = \frac{-i}{\sqrt{1-\beta^2}}\gamma_2(\gamma_3 + i\beta\gamma_4).$$

Aus (5) und (9) folgt dann nach einigen γ-Umrechnungen

$$(18)\quad \begin{cases} \sigma'_x\psi_{\mathrm{I}} = \dfrac{-1}{\sqrt{1-\beta^2}}\{(k+i\beta K)\gamma_1 + (K - i\beta k)\gamma_{13}\}\,\Gamma e^{ikz}, \\ \sigma'_x\psi_{\mathrm{II}} = \dfrac{-1}{\sqrt{1-\beta^2}}\{(k+i\beta K)\gamma_3 - (K - i\beta k)\}\,\Gamma e^{ikz}. \end{cases}$$

Wegen der Bedeutung von K, Gl. (6), und von k ist

$$(19)\qquad K = \frac{im_0c}{\hbar}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} + 1\right),\quad k = \frac{mv}{\hbar} = \frac{m_0c}{\hbar}\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

$$(20)\qquad k + i\beta K = -\frac{m_0c}{\hbar}\beta,\quad K - i\beta k = \frac{im_0c}{\hbar}(1 + \sqrt{1-\beta^2}).$$

Aus (18) folgt somit

$$(21)\quad \begin{cases} \sigma'_x\psi_{\mathrm{I}} = \dfrac{m_0c}{\hbar}\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\{\beta\gamma_1 + i(1+\sqrt{1-\beta^2})\gamma_{31}\}\,\Gamma e^{ikz}, \\ \sigma'_x\psi_{\mathrm{II}} = \dfrac{m_0c}{\hbar}\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\{\beta\gamma_3 + i(1+\sqrt{1-\beta^2})\}\,\Gamma e^{ikz}. \end{cases}$$

Andererseits folgt aus (5) und (9) bei Benutzung von (19):

$$(22)\quad \begin{cases} \psi_{\mathrm{I}} = \dfrac{m_0c}{\hbar}\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\{\beta\gamma_3 + i(1+\sqrt{1-\beta^2})\}\,\Gamma e^{ikz}, \\ \psi_{\mathrm{II}} = \dfrac{m_0c}{\hbar}\dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\{\beta\gamma_1 + i(1+\sqrt{1-\beta^2})\gamma_{31}\}\,\Gamma e^{ikz}. \end{cases}$$

Somit
$$\sigma'_x\psi_{\mathrm{I}} = \psi_{\mathrm{II}},\quad \sigma'_x\psi_{\mathrm{II}} = \psi_{\mathrm{I}}$$
und daher, mit $\psi_1 = \psi_{\mathrm{I}} + \psi_{\mathrm{II}}$ bzw. $\psi_2 = \psi_{\mathrm{I}} - \psi_{\mathrm{II}}$

$$(23)\qquad \sigma'_x\psi_1 = +\psi_1 \quad\text{bzw.}\quad \sigma'_x\psi_2 = -\psi_2.$$

Die entsprechende Rechnung für σ'_y führt mit $\psi_{1,2} = \psi_{\mathrm{I}} \mp i\,\psi_{\mathrm{II}}$ auf

$$(23\,\mathrm{a})\qquad \sigma'_y\psi_{1,2} = \pm\psi_{1,2}.$$

Somit haben wir gezeigt: Es gibt Wellen, welche nach der z-Achse fortschreiten und nach der x'- oder y'-Achse im positiven oder negativen Sinne polarisiert sind. Sie fallen unter die allgemeine Form (4) der ψ-Funktion, wenn man darin setzt

$$(24)\qquad \begin{cases} b = \pm a & (x'\text{-Polarisation}), \\ b = \mp i\,a & (y'\text{-Polarisation}). \end{cases}$$

Allgemein ergibt sich eine transversale Polarisation beliebiger Richtung für $|b| = |a|$, eine nicht transversale für $|b| \neq |a|$.

Dies möge genügen, um die theoretische Handhabung des Spin-Operators zu erläutern. Wir fragen jetzt, wie man den Spin experimentell mit Elektronenwellen nachweisen kann. Durch gewöhnliche Ablenkungs-Versuche ist dies, wie oben, S. 331, bemerkt, am freien Elektron unmöglich. Das Elektron muß wenigstens vorübergehend gebunden sein.

Wir behandeln hier nur zwei mögliche Versuche[1]), das Analogon zum klassischen Barkla-Versuch mit Röntgenstrahlen und das Analogon zum altbekannten Malus-Versuch mit Lichtstrahlen.

A. Analogon zum Barklaschen Versuch.

Beim Barkla-Versuch (1905), durch den zum ersten Male die Polarisierbarkeit der Röntgenstrahlen und damit ihre transversale Wellennatur nachgewiesen wurde, vgl. Bd. I, Fig. 8, S. 27, handelt es sich um eine „Doppelstreuung". Wenn der Primär-Strahl 1 unpolarisiert ist, wirkt der erste Streukörper K als Polarisator, der zweite K' als Analysator. Die Streuwinkel wählt man am bequemsten beide als 90^0. Dann ist der Sekundär-Strahl 2 senkrecht zur Streu-Ebene (1,2) polarisiert (die Polarisations-Richtung beurteilt nach der Lage der elektrischen Feldstärke). Dies zeigt sich an der Intensität der tertiären Strahlung, welche innerhalb der zu 2 senkrechten Ebene (1,3) wechselt: in der zu 1 und 2 senkrechten Richtung 3 hat der Tertiär-Strahl die Intensität Null, in der zu 1 parallelen oder antiparallelen Richtung maximale Intensität.

Wir beschreiben den entsprechenden Versuch mit Elektronen-Strahlen und geben, bei gleicher Anordnung desselben, das zu erwartende theoretische

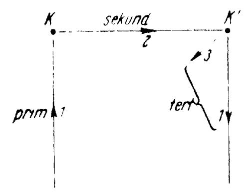


Fig. 20.
Analogon zum Barklaversuch.

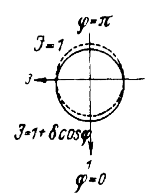


Fig. 20a. Polar-Diagramm der tertiären Streuung.

Resultat an, wobei die Streukörper K, K' durch einen dünnen Film eines Schwer-Metalls zu ersetzen sind — sagen wir kurz je durch ein Gold-Atom, vgl. Fig. 20. Der primäre Strahl 1 sei unpolarisiert (alle Spin-

[1]) Vgl. hierzu die allgemeineren Betrachtungen und Vorschläge von E. Fues u. H. Hellmann, Phys. Zeitschr. 31, 465 (1930).

richtungen gleich wahrscheinlich). Der **sekundäre Strahl**, der in der Richtung 2 der Figur ausgesandt wird, hat eine Vorzugs-Richtung des Spins senkrecht zu dieser Ebene, er ist „partiell polarisiert". Dies wird erkannt an der Intensität der tertiären Strahlung, welche in der zu 2 senkrechten Ebene wechselt: sie hat in der zum primären Strahl antiparallelen Richtung 1 ein Maximum, in der entgegengesetzten Richtung ein Minimum, während sie in den beiden zu 1 und 2 senkrechten Richtungen 3 einen mittleren Wert annimmt. Die Intensität ist nämlich bis auf einen Faktor gegeben durch

$$J = 1 + \delta \cos \varphi, \quad \delta = (\alpha Z)^2 \frac{\beta^2 (1 - \beta^2)}{(2 - \beta^2)^2} (\log 2)^2. \tag{25}$$

φ ist der in der Ebene (1,3) der Figur von der Richtung 1 aus gezählte Winkel; Fig. 20a zeigt das Polar-Diagramm von J und hat die Form eines exzentrischen Ovals.

Gl. (25) für δ besagt: Man hat bei der Streuung schwere Atome (Faktor Z^2) zu verwenden; man hat schnelle, aber nicht zu schnelle Elektronen-Strahlen zu wählen [Faktor $\beta^2 (1 - \beta^2)/(2 - \beta^2)^2$, welcher für $\beta^2 = 2 - \sqrt{2}$, $\beta \sim 0{,}8$ ein Maximum wird]; man hat der Rechnung die Dirac-Gleichung zugrunde zu legen (Faktor α).

Gl. (25) ist das Resultat einer eindringenden Untersuchung von Mott[1]), welche von Sauter[2]) vereinfacht worden ist. Wir müssen auf ihre Ableitung verzichten, da es sich im Sinne unserer Näherung in Kap. V, § 8, um einen relativistischen Effekt zweiter Ordnung handelt [Größenordnung $(\alpha Z)^2$, während wir dort nur Effekte erster Ordnung in αZ behandeln werden]. Übrigens genügt bei Gold wegen der Größe von $(\alpha Z)^2 = 0{,}35$ auch die zweite Näherung noch nicht zur quantitativen Darstellung, so daß Mott genötigt war, Gl. (25) auf numerischem Wege zu verschärfen.

Theoretisch sollte hiernach ein Polarisations-Effekt vorhanden sein, nachweisbar durch einen wenn auch kleinen Intensitäts-Unterschied der tertiären Strahlen für $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$ von der Größe 2δ, der unter günstigsten Umständen nach Mott 16% beträgt. Demgegenüber haben Versuche von Dymond[3]), Thomson[4]) u. a. nur Intensitäts-Unterschiede

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **124**, 425 (1929); **135**, 429 (1932).

[2]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **18**, 61 (1933).

[3]) E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. **136**, 638 (1932); **145**, 657 (1934).

[4]) G. P. Thomson, Phil. Mag. **17**, 1058 (1934); ferner F. E. Myers, J. F. Byrne u. R. T. Cox, Phys. Rev. **46**, 777 (1934). Weitere Literatur in einer sorgfältigen, unter Leitung von F. Kirchner ausgeführten Arbeit von H. Richter, Ann. d. Phys. **28**, 533 (1937). Auch diese Arbeit lieferte ein entschieden negatives Resultat.

von weniger als 2% ergeben. Wir wissen nicht, ob dieser Widerspruch auf einem Versagen der Diracschen Theorie in höherer Näherung oder auf einer Überschätzung der Genauigkeit der Mottschen numerischen Rechnung beruht.

B. Analogon zum Malusschen Versuch

Unser Problem ist das Folgende: Wir haben eine Potentialschwelle $V(x)$ mit $V(x) = 0$ für $x < 0$, und $V(x)$ beliebig für $x > 0$. Auf diese Schwelle falle in der xy-Ebene eine ebene Welle ein, deren Zustand also von z unabhängig ist. Die Einfallsrichtung wird in großer Entfernung von der Schwelle durch den Wellenzahlvektor $k_1, k_2, k_3 = 0$ gegeben. Die reflektierte Welle hat dann, ebenfalls in großer Entfernung, die Wellenzahl-Komponenten $-k_1, k_2, k_3 = 0$.

Die Dirac-Gleichung (2. 4) reduziert sich wegen Unabhängigkeit der Wellenfunktion von z auf die von γ_3 freie Gleichung:

$$
(26)\quad \begin{cases} \gamma_1 \dfrac{\partial \psi}{\partial x} + \gamma_2 \dfrac{\partial \psi}{\partial y} + (i\gamma_4 k_4 + k_0)\psi = 0, \\ k_4 = i\dfrac{E - V(x)}{hc}, \quad k_0 = \dfrac{E_0}{hc} = \text{Const.} \end{cases}
$$

Benutzen wir unseren gewöhnlichen Reduktionsfaktor $\Gamma = \frac{1}{4}(1 + \gamma_4)(1 + i\gamma_{12})$, so können wir im Ansatz von ψ jedenfalls γ_4 und entweder γ_2 oder γ_1 unterdrücken. Wir tun das letztere, setzen also ψ in der zweigliedrigen Form an:

$$
(27)\quad \psi = (\psi_0 + \gamma_2 \psi_2)\,\Gamma.
$$

Da die Koeffizienten in (26) von y unabhängig sind, können wir die y-Abhängigkeit von ψ exponentiell ansetzen, nämlich nach der Bedeutung von k_2 in der Form

$$
\psi \text{ proportional } e^{ik_2 y}, \text{ also } \frac{\partial \psi}{\partial y} = i k_2 \psi.
$$

Daraus folgt

$$
(27a)\quad \gamma_2 \frac{\partial \psi}{\partial y} = i k_2 (\psi_2 + \gamma_2 \psi_0)\,\Gamma.
$$

Ferner haben wir nach gehöriger Reduktion (man ersetze γ_1 durch $\gamma_2 \cdot i\gamma_{12}$ usw.):

$$
(27b)\quad \gamma_1 \frac{\partial \psi}{\partial x} = i \frac{\partial}{\partial x}(-\psi_2 + \gamma_2 \psi_0)\,\Gamma,
$$

$$
(27c)\quad i\gamma_4 k_4 \psi = i k_4 (\psi_0 - \gamma_2 \psi_2)\,\Gamma,
$$

$$
(27d)\quad k_0 \psi = k_0 (\psi_0 + \gamma_2 \psi_2)\,\Gamma.
$$

Durch Addition von (27a, b, c, d) und Nullsetzen der Faktoren von 1 und γ_2 folgen zwei Gleichungen fur die zwei Funktionen ψ_0, ψ_2:

$$(28)\qquad \begin{cases} \left(k_2 - \dfrac{\partial}{\partial x}\right)\psi_2 + (k_4 - i k_0)\,\psi_0 = 0, \\ \left(k_2 + \dfrac{\partial}{\partial x}\right)\psi_0 - (k_4 + i k_0)\,\psi_2 = 0. \end{cases}$$

Zur Integration setzen wir[1])

$$(29)\qquad \varphi_0 = \tfrac{1}{2}(\psi_0 + \psi_2), \quad \varphi_2 = \tfrac{1}{2}(\psi_0 - \psi_2)$$

und erhalten durch geeignete Kombination der beiden Gln. (28):

$$(30)\qquad \begin{cases} (k_2 - i k_0)\,\varphi_0 + \left(k_4 + \dfrac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_2 = 0, \\ (k_2 + i k_0)\,\varphi_2 - \left(k_4 - \dfrac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_0 = 0. \end{cases}$$

Durch Elimination von φ_2 oder φ_0 folgt fur φ_0 oder φ_2 eine vom Vorzeichen von k_2 unabhängige Differentialgleichung, namlich für φ_0:

$$(31)\qquad (k_2^2 + k_0^2)\,\varphi_0 + \left(k_4 + \frac{\partial}{\partial x}\right)\left(k_4 - \frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_0 = 0.$$

Aus φ_0 ergibt sich nach der zweiten Gl. (30):

$$\varphi_2 = \frac{\left(k_4 - \dfrac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_0}{k_2 + i k_0}$$

und daraufhin aus (29):

$$(32)\qquad \left.\begin{matrix}\psi_0 \\ \psi_2\end{matrix}\right\} = \left(1 \pm \frac{k_4 - \dfrac{\partial}{\partial x}}{k_2 + i k_0}\right)\varphi_0 .$$

Wir brauchen Gl. (31) nur fur negative x zu integrieren, wo $V = 0$, also k_4 konstant ist. Sie lautet dann[2])

$$(33)\qquad \left(k_2^2 + k_0^2 + k_4^2 - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\varphi_0 = -\left(k_1^2 + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\varphi_0 = 0$$

und liefert als allgemeines Integral, wenn wir auch die bereits festgesetzte y-Abhängigkeit zum Ausdruck bringen:

$$(34)\qquad \varphi_0 = e^{i k_2 y}\left(A\, e^{i k_1 x} + B\, e^{-i k_1 x}\right).$$

---

[1]) H. Hellmann, Zeitschr. f. Phys. **96**, 247 (1935). Auch die weiter folgenden Schlüsse sind dieser Arbeit entnommen.

[2]) Die Umformung in (33) beruht ersichtlich auf dem Energiesatz (4. 8a), der in unserem Falle lautet: $k_1^2 + k_2^2 + k_4^2 + k_0^2 = 0$.

Das Verhältnis der Integrations-Konstanten $B : A$ könnte nur auf dem Wege über die Integration der vollständigen Gl. (31) bestimmt werden, wobei man spezielle Annahmen über $V(x)$ machen müßte.

Aus (34) und (32) folgt nun

$$\left.\begin{matrix}\psi_0\\ \psi_2\end{matrix}\right\} = \frac{e^{i k_2 y}}{k_2 + i k_0}\left[A\,(k_2 + i k_0 \pm k_4 \mp i k_1)\, e^{i k_1 x} + B\,(k_2 + i k_0 \pm k_4 \pm i k_1)\, e^{-i k_1 x}\right]. \tag{35}$$

Der erste Summand stellt die einfallende, der zweite die reflektierte Welle dar. Der Reflexions-Koeffizient R wird also, als Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität (man beachte, daß k_4 rein imaginär ist, schreibe also $k_4 = i|k_4|$):

$$R = \frac{|B|^2\,|k_2 + i(k_0 \pm |k_4| \pm k_1)|^2}{|A|^2\,|k_2 + i(k_0 \pm |k_4| \mp k_1)|^2} = \frac{|B|^2\,(k_1 + |k_4| \pm k_0)^2 + k_2^2}{|A|^2\,(k_1 - |k_4| \mp k_0)^2 + k_2^2}. \tag{36}$$

Dieser ist, wie der letzte Ausdruck zeigt und wie nach der Form von (31) zu erwarten war, vom Vorzeichen von k_2 unabhängig.

Von den beiden Funktionen ψ_0 und ψ_2 ist die erste „groß", die zweite „klein". Die Größenordnung des Ausdrucks (35) für ψ_0 bzw. ψ_2 wird nämlich bestimmt durch die Werte von

$$i k_0 + k_4 = i\,\frac{E_0 + E}{\hbar c} \quad \text{bzw.} \quad i k_0 - k_4 = i\,\frac{E_0 - E}{\hbar c}.$$

Im nicht-relativistischen Grenzfall verschwindet der letztere, der erste ist von der Ordnung $mc/\hbar$ und bei $v \ll c$ groß gegen die Wellenzahlen k_1, k_2, die von der Ordnung $mv/\hbar$ sind. Denselben Schluß (ψ_0 groß gegen ψ_2) kann man natürlich auch direkt aus den Gln. (28) nach dem Vorbilde von S. 276 ziehen. Wir können daher näherungsweise statt (27) schreiben:

$$\psi = \psi_0\, \Gamma. \tag{37}$$

Wir fragen nun nach der Lage des Spins in bezug auf die Einfallsebene (x, y). Dazu haben wir den Spin-Operator $\sigma_z = -i\gamma_{12}$ auf unsere Lösung ψ anzuwenden. Benutzen wir unsere abgekürzte Form (37), so erhalten wir unmittelbar

$$\sigma_z\, \psi = -i\gamma_{12}\, \psi_0\, \Gamma = -\psi_0\, \Gamma = -\psi. \tag{38}$$

Der Eigenwert des Spin-Operators σ_z ist also -1. Der Spin ist nach der negativen z-Achse gerichtet.

Dies gilt aber nicht nur angenähert, bei Vernachlässigung von ψ_2 gegen ψ_0, sondern sogar exakt, wenn wir nämlich den Spin als mitbewegten Spin σ_z' berechnen. Bei der hierzu erforderlichen Lorentz-Transformation, Gl. (17) u. ff., müssen wir allerdings zwischen einfallender und reflektierter Welle unterscheiden, haben also in (35) entweder $B = 0$

oder $A = 0$ zu setzen, weil ja die Geschwindigkeiten von einfallendem und reflektiertem Elektron (gegeben durch k_1, k_2 und $-k_1, k_2$) verschieden gerichtet sind. Die Rechnung verläuft dann im Prinzip ebenso wie S. 334 und liefert als Resultat:

$$(39) \qquad \sigma_z' \psi_{\text{einf}} = -\psi_{\text{einf}}, \quad \sigma_z' \psi_{\text{refl}} = -\psi_{\text{refl}};$$

unter ψ ist hier der vollständige Ausdruck (27) verstanden, aber mit $B = 0$ bzw. $A = 0$.

Gleichzeitig schließen wir aus der hier gefundenen besonderen Spin-Orientierung, ebenso wie S. 332, daß unsere Lösung (27) noch nicht die nötige Allgemeinheit hat. Die erforderliche Zusatz-Lösung von der umgekehrten Spin-Orientierung erhalten wir nun einfach, ähnlich wie in (9), wenn wir in (27) einen Faktor γ_3 einfügen, nämlich ansetzen

$$(40) \qquad \psi = (\gamma_3 \psi_3 + \gamma_{32} \psi_{32}) \Gamma,$$

so daß aus der Superposition von (27) und (40) wieder der volle zum Reduktions-Faktor Γ gehörende viergliedrige Ausdruck entsteht.

Indem wir nämlich den Dirac-Operator der Gl. (26) auf (40) anwenden und die entstehende Summe nach γ_3 und γ_{32} ordnen, erhalten wir ein Gleichungspaar, das sich von (28) nur dadurch unterscheidet, daß ψ_{32}, ψ_3, $-k_2$ an Stelle der früheren $\psi_0, \psi_2, +k_2$ stehen. Definieren wir also die Funktionen φ_0, φ_2 analog zu (29) aus der Summe und Differenz von ψ_{32}, ψ_3, so gilt für φ_0 genau die obige Gl. (31), die, wie bemerkt, das Verhältnis $B:A$ festlegt und gegen Vorzeichenumkehr von k_2 invariant ist. Dasselbe haben wir bei dem Ausdruck (36) für den Reflexions-Koeffizienten R hervorgehoben. Ferner ist ψ_{32} als Analogon des früheren ψ_0 die große Funktion und wir können (40) abkürzen zu

$$(41) \qquad \psi = \gamma_{32} \psi_{32} \Gamma.$$

Wenden wir hierauf den Operator σ_z an, so erhalten wir

$$(42) \qquad \sigma_z \psi = -i \gamma_{12} \gamma_{32} \psi_{32} \Gamma = +\gamma_{32} \psi_{32} \Gamma = +\psi.$$

Der Eigenwert von σ_z ist also bei dem Zustande (40) angenähert gleich $+1$. Auch dieses Resultat läßt sich im Sinne der Gl. (39) verschärfen. Teilen wir nämlich unser jetziges ψ wieder in die einfallende und reflektierte Welle auf und berechnen für beide den mitbewegten Spin σ_z', so wird dieser für beide exakt gleich $+1$. —

Wir denken jetzt an den Malusschen Versuch der Optik: Ein unpolarisierter Strahl fällt in der xy-Ebene ein. Wir fassen ihn auf als bestehend aus zwei phasen-unabhängigen polarisierten Teilen. Der eine ist parallel, der andere senkrecht zur z-Achse polarisiert. Der Reflexions-Koeffizient ist für beide verschieden. Der aus beiden Teilen entstehende

reflektierte Strahl ist daher polarisiert (im allgemeinen partiell, im Sonderfalle des Polarisations-Winkels sogar total).

Der entsprechende Versuch mit Materiewellen ist so zu beschreiben: Ein unpolarisierter Strahl fällt in der xy-Ebene ein. Wir fassen ihn auf als bestehend aus zwei phasen-unabhängigen Teilen (27) und (40). Bei jenem ist der Spin nach der negativen z-Achse gerichtet, bei diesem nach der positiven; wir können auch sagen, jener ist nach $+z$, dieser nach $-z$ polarisiert. Der Reflexions-Koeffizient ist für beide der gleiche. Der aus beiden Teilen entstehende reflektierte Strahl ist daher unpolarisiert (hat ebensowenig eine Vorzugsrichtung des Spins wie der einfallende Strahl).

Der Malussche Versuch der Elektronen-Optik soll also nach der Theorie negativ ausfallen, und zwar für einen Potentialwall beliebiger Form.

5. Kapitel

Störungstheorie

§ 1

Die Schrödingersche Störungstheorie, insbesondere bei entarteten Systemen

Unter den vielen schönen Ergebnissen der Wellenmechanik nimmt die von Schrödinger entwickelte Störungstheorie[1]) eine bevorzugte Stelle ein. Sie ist einfacher als die astronomische Störungstheorie der klassischen Mechanik und braucht nicht einmal mehr vor dem Drei-Körper-Problem (He-Spektrum, Kap. IX) zurückzuschrecken.

A. Das Störungs-Schema im nichtentarteten Falle

In engem Anschluß an Schrödinger betrachten wir ein Problem, welches wir bei Fortlassung der Störungsglieder wellenmechanisch lösen können. Die Eigenfunktionen des ungestörten Problems seien ψ_k, die zugehörigen Eigenwerte W_k. Diese werden zunächst als nicht entartet vorausgesetzt. Die Wellengleichung des ungestörten Problems setzen wir in der einfachsten Form voraus (zeitunabhängige Gleichung, Gültigkeit des Energiesatzes):

$$H(\psi) - W p \psi = 0. \tag{1}$$

H bedeutet wie in Kap. I, § 6, einen linearen partiellen Differentialausdruck zweiter Ordnung, den wir als selbstadjungiert (vgl. Kap. I, § 7) voraussetzen wollen. Den Faktor p („Gewichtsfunktion") nehmen wir hinzu, weil wir im allgemeinen krummlinige, jeweils dem Problem angepaßte Koordinaten q benutzen mussen, in denen die Funktional-Determinante D als Faktor zu W hinzutritt (vgl. Zusatz 10). Wir wählen statt D die allgemeinere Bezeichnung p, weil wir gegebenenfalls (vgl. Stark-Effekt in § 2) noch andere Faktoren in p einschließen werden.

---

[1]) Vgl. seine „dritte Mitteilung", Ann. d. Phys. **80**, 437 (1926).

Die Orthogonalitäts-Bedingung für zwei Eigenfunktionen ψ_i, ψ_k mit den Eigenwerten W_i, W_k ($W_i \neq W_k$) lautet mit Rücksicht auf diesen Gewichtsfaktor

$$\int \psi_i^* \psi_k p \, d q = 0. \tag{2}$$

Sie folgt wie immer aus der Kontinuitäts-Gleichung (S. 52); dq bedeutet das Produkt der Differentiale der Koordinaten q. Die Normierungs-Bedingung lautet:

$$\int \psi_k^* \psi_k p \, d q = 1. \tag{3}$$

Beim Hinzutreten einer Störung wird der Ausdruck H um ein Glied abgeändert, dessen Kleinheit durch einen Parameter λ gemessen werden möge. Tritt die Störung in der potentiellen Energie V ein, so ist das Störungsglied mit ψ multipliziert. Wir schreiben unter dieser Annahme

$$H(\psi) - W p \psi = -\lambda s \psi \tag{4}$$

und verstehen unter s eine durch die Art der Störung gegebene Funktion der Koordinaten.

Ausgehend von dem k-ten Eigenzustande setzen wir

$$W = W_k + \lambda \varepsilon + \cdots, \quad \psi = \psi_k + \lambda \varphi + \cdots \tag{4a}$$

und erhalten aus (4) bei Vernachlässigung von Gliedern mit λ^2:

$$H(\psi_k) + \lambda H(\varphi) - W_k p \psi_k - \lambda W_k p \varphi - \lambda \varepsilon p \psi_k = -\lambda s \psi_k.$$

Wegen (1) verschwindet die Summe des ersten und dritten Gliedes und es bleibt nach Streichung des gemeinsamen Faktors λ:

$$H(\varphi) - W_k p \varphi = (\varepsilon p - s) \psi_k. \tag{5}$$

Die linke Seite dieser inhomogenen Gleichung ist von derselben Form wie die der homogenen Gl. (1). Auf der rechten Seite ist die Größe ε zunächst unbekannt, kann aber vor der eigentlichen Störungs-Rechnung bestimmt werden durch den allgemeinen Satz: Soll eine inhomogene Gleichung der Form (5) überhaupt lösbar sein, d. h. eine stetige Lösung haben, so muß die rechte Seite „orthogonal" sein zur Lösung der homogenen Gleichung, d. h. zur Eigenfunktion ψ_k.

Zum Beweise brauchen wir nur Gl. (5) links und rechts mit ψ_k^* zu multiplizieren und über den Koordinatenraum zu integrieren. Links entsteht

$$\int \psi_k^* \left(H(\varphi) - W_k p \varphi\right) d q. \tag{5a}$$

Dies kann man nach dem Greenschen Satz umformen, den wir in der selbst-adjungierten Form anwenden dürfen:

$$\int \psi_k^* H(\varphi) \, d q = \int \varphi H(\psi_k^*) \, d q + \cdots$$

Man erhält (wegen Verschwindens der durch ... angedeuteten Integrale über die Begrenzung im Unendlichen) aus (5a):

$$\int \varphi \left(H(\psi_k^*) - W_k\, p\, \psi_k^*\right) d\,q = 0 \qquad \text{vgl. (1).} \tag{5b}$$

Daraufhin liefert die rechte Seite von Gl. (5)

$$\int \psi_k^* \left(\frac{s}{p} - \varepsilon\right) p\, \psi_k = 0. \tag{6}$$

Diese Gleichung hat die Form der Orthogonalitäts-Bedingung (2), wenn wir den dortigen zueinander orthogonalen Funktionen ψ_i und ψ_k an die Seite stellen ψ_k und $\left(\frac{s}{p} - \varepsilon\right)\psi_k$. Sie bedeutet also in der Tat, daß die rechte Seite der inhomogenen Gl. (5) zur Lösung der homogenen orthogonal sein muß.

Die Aussage (6) bildet einen Eckpfeiler in der Theorie der Integral-Gleichungen, ist aber schon früher nach ihrer physikalischen Bedeutung von Lord Rayleigh erkannt (Theory of sound). Wir erläutern dies am Beispiel der schwingenden Membran. Die Differentialgleichung für ihre periodischen Eigenschwingungen ist:

$$\Delta u + k^2 u = 0, \quad k^2 = \frac{\varrho\, \omega^2}{S}, \tag{7}$$

wo ϱ die Dichte pro Flächeneinheit, ω die Kreisfrequenz der Eigenschwingung und S die in der Membran wirkende Spannung ist. Lassen wir nun einen äußeren transversalen Druck $P(x, y)$ wirken, der irgendwie über die Membran verteilt sein kann und dessen Periode ω mit einer Eigenschwingung der Membran übereinstimmt, so wird er die Membran zu immer wachsenden Schwingungen anregen; der periodische Endzustand wäre eine „Resonanz-Katastrophe". Soll diese nicht eintreten, so darf P im ganzen an der schwingenden Membran keine Arbeit leisten. Der Druck darf also z. B. nur in den Knotenlinien angreifen, oder muß in entgegengesetzt schwingenden Sektoren gleiche Größe haben usw. Die allgemeine Bedingung hierfür lautet, da $P\,d\sigma$ die Kraft und u der von der Ruhelage aus zurückgelegte Weg ist:

$$\int P\, u\, d\,\sigma = 0. \tag{7a}$$

In der Übertragung auf unseren Fall setzen wir P gleich der Störung $(s - \varepsilon p)\,\psi_k$, $u = \psi_k^*$ und $d\sigma = dq$. Gl. (7a) ist dann mit (6) identisch. Unser Beispiel zeigt übrigens, daß wir die obige Aussage: „die Störung ist orthogonal", auch mehr physikalisch wenden können, indem wir sagen: „die Störung wirkt wattlos".

Aus (6) folgt nun sofort:

$$\varepsilon = \frac{\int s\, \psi_k^* \psi_k\, d q}{\int p\, \psi_k^* \psi_k\, d q} \tag{8}$$

oder, da ψ_k gemäß (3) normiert sein sollte:

$$\varepsilon = \int s\, \psi_k^* \psi_k\, d q. \tag{8a}$$

In Worten: Die Störungs-Energie ε ist das wellenmechanische Mittel der Störungs-Funktion s, wobei das Wort „wellenmechanisches Mittel" im Sinne von Kap. III, § 2 gebraucht ist und die Mittelung in bezug auf den ungestörten Zustand ψ_k auszuführen ist.

Den so bestimmten Wert von ε setzen wir auf der rechten Seite von (5) ein und entwickeln sie nach den Eigenfunktionen ψ_l des ungestörten Problems, nachdem wir vorher mit p dividiert haben. Es sei also:

$$\left(\frac{s}{p} - \varepsilon\right) \psi_k = \sum A_l\, \psi_l. \tag{9}$$

In gleicher Weise entwickeln wir die gesuchte Funktion φ:

$$\varphi = \sum_l B_l\, \psi_l. \tag{10}$$

Hieraus berechnet man nach (1)

$$H(\varphi) = \sum_l B_l\, W_l\, p\, \psi_l.$$

Gl. (5) lautet nunmehr

$$\sum_l B_l (W_l - W_k)\, p\, \psi_l = -p \sum_l A_l\, \psi_l.$$

Durch Koeffizienten-Vergleichung folgt:

$$B_l = \frac{A_l}{W_k - W_l}, \tag{10a}$$

also wegen (10)

$$\varphi = \sum^{(l)} \frac{A_l\, \psi_l}{W_k - W_l}. \tag{11}$$

Die A_l lassen sich in der üblichen Fourierschen Weise aus der Definitionsgleichung (9) berechnen (Multiplikation mit ψ_l^*, Integration über den Koordinatenraum): mit Rücksicht auf (2) und (3) wird bei gliedweiser Ausführung der Integration:

$$A_l = \int \psi_l^* (s - \varepsilon p)\, \psi_k\, d q = \begin{cases} \int s\, \psi_l^* \psi_k\, d q & \text{wegen (2) für } l \neq k \\ 0 & \text{wegen (6) „ } l = k \end{cases} \tag{12}$$

Hiermit ist unser Störungsproblem in äußerst übersichtlicher Weise gelöst: Einsetzen von (8a), (11) und (12) in (4a) liefert für den gestörten Eigenwert und die gestörte Eigenfunktion

$$W = W_k + \lambda \int s\, \psi_k^* \psi_k\, dq \ldots, \quad \psi = \psi_k + \lambda \sum_l{}' \frac{\psi_l \int s\, \psi_l^* \psi_k\, dq}{W_k - W_l} + \cdots \tag{13}$$

Hier bedeutet der Strich am Summenzeichen, daß das Glied $k = l$ auszuschließen ist. In diesem wurde der Nenner $W_k - W_l$ verschwinden, aber auch gleichzeitig der Zähler wegen (12). Das betreffende Glied bleibt also unbestimmt und kann, da es mit ψ_k proportional ist, in das ungestörte ψ_k aufgenommen gedacht werden. Die ... in (13) deuten Störungen höherer Ordnung an, die mit λ^2, λ^3, ... proportional sind.

Es bleibt nur noch ein Wort zu sagen uber die Moglichkeit der Entwicklungen (9) und (10). Diese ist von speziellen Fällen her (trigonometrische und Kugelfunktionen) wohlbekannt und wird in der mathematischen Literatur, am schärfsten in der Theorie der Integralgleichungen, für beliebige Eigenfunktionen bewiesen, bei eventuell etwas einzuschränkender Willkür der zu entwickelnden Funktion. Hier wollen wir nur betonen, daß die Folge der Eigenfunktionen vollständig sein muß; man darf ja z. B. in einer Fourier-Reihe kein Glied fortlassen, wenn sie imstande sein soll, eine allgemeine Funktion darzustellen. Nun gehört zur Vollständigkeit des Systems ebensowohl das kontinuierliche wie das diskrete Spektrum der Eigenwerte. Wir haben also die Summation in (13) so aufzufassen, daß sie im allgemeinen auch ein Integral uber die kontinuierlichen Eigenwerte einschließt. Zum späteren Gebrauch deuten wir dies in (13a) an, indem wir den kontinuierlichen Energie-Parameter mit w und die zugehörige Eigenfunktion mit $\psi(w)$ bezeichnen:

$$\psi = \psi_k + \lambda \sum_l{}' \frac{\psi_l \int s\, \psi_l^* \psi_k\, dq}{W_k - W_l} + \lambda \int \frac{\psi(w) \int s\, \psi^*(w)\, \psi_k\, dq}{W_k - w}\, dw. \tag{13a}$$

B. Störung bei mehrfachen Eigenwerten

Die bisher dargestellte Methode genugt bereits, um einige der wichtigsten Störungsprobleme zu behandeln, z. B. den Stark-Effekt, § 2, und die Dispersionstheorie, § 3. Die ganze Schönheit der Schrödingerschen Störungstheorie tritt aber erst in Erscheinung, wenn das Problem entartet, d. h. der Eigenwert im ungestörten Problem mehrfach ist.

Ausgehend von Gl. (1) nehmen wir an, daß zu dem Eigenwert W_k mehrere linear unabhängige Eigenfunktionen gehören:

$$\psi_{k1}, \psi_{k2}, \ldots, \psi_{ki}, \ldots, \psi_{k\alpha}.$$

Wir sprechen dann, wie S. 38, von einer $(\alpha - 1)$-fachen Entartung. Wir wollen annehmen, daß diese $\psi_{k i}$ auf 1 normiert und nicht nur gegen die anderen Eigenfunktionen ψ, sondern auch unter sich orthogonalisiert sind. Dadurch sind sie aber noch nicht eindeutig bestimmt. Wir können sie vielmehr einer beliebigen orthogonalen Transformation unterwerfen, ohne ihren Orthogonalitäts- und Normierungs-Charakter zu zerstören. Setzen wir nämlich, indem wir mit β die Koeffizienten einer beliebigen orthogonalen Substitution im Raume von α Dimensionen bezeichnen:

$$\psi_{k h} = \sum_1^{\alpha}{}^{(i)} \beta_{h i} \psi_{k i}, \tag{14}$$

und ebenso

$$\psi_{k h'} = \sum_1^{\alpha}{}^{(j)} \beta_{h' j} \psi_{k j}, \tag{14a}$$

und berechnen wir die charakteristischen Integrale der Gln. (2) und (3) mit diesen $\psi_{k h}, \psi_{k h'}$, so finden wir wegen der Orthogonalität der $\psi_{k i}$ einerseits und der β andererseits:

$$\int \psi_{k h} \psi_{k h'} p\, d q = \sum^{i} \sum^{j} \beta_{h i} \beta_{h' j} \int \psi_{k i} \psi_{k j} p\, d q$$
$$= \sum^{i} \beta_{h i} \beta_{h' i} = \delta_{h h'}.$$

D. h.: Die Gln. (2) und (3) sind auch für die $\psi_{k h}$ erfüllt, wenn sie es für die $\psi_{k i}$ waren. Diese Willkür in der Wahl der Eigenfunktionen macht sich die Schrödingersche Störungstheorie, wie wir sehen werden, in äußerst eleganter Weise zunutze.

Die Existenz mehrfacher Eigenwerte ist aus der klassischen Mechanik, insbesondere aus der Theorie der schwingenden Membranen wohlbekannt. Betrachten wir als einfachsten Fall eine rechteckige Membran mit festen Rändern $x = 0$ und a, $y = 0$ und b. Die Lösung der Gl. (7) ist dann (bis auf einen willkürlichen Amplituden-Faktor):

$$u = \sin \frac{m \pi x}{a} \sin \frac{n \pi y}{b}.$$

Der zugehörige Eigenwert wird nach (7):

$$k^2_{m, n} = \pi^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}\right).$$

Er ist einfach, wenn a und b inkommensurabel sind. Denn dann gibt es keine zwei Zahlen m und n, die zum gleichen Werte von k führen.

Anders bei der quadratischen Membran $b = a$ (oder allgemeiner bei einer rechteckigen Membran mit kommensurabeln Seiten). Dann wird

$$k^2_{m,n} = \frac{\pi^2}{a^2}(m^2 + n^2). \tag{15}$$

Vertauschung von m und n läßt den Eigenwert ungeändert, ändert aber den geometrischen Charakter der Eigenfunktionen. In der Tat sind die beiden Schwingungszustände

$$\begin{cases} u_1 = \sin\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{n\pi y}{a}, \\ u_2 = \sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi y}{a} \end{cases} \tag{16}$$

voneinander verschieden. u_1 hat z. B. $m + 1$ Knotenlinien $x =$ Const., u_2 deren $n + 1$ usw. Nur im Falle $m = n$ werden u_1 und u_2 einander gleich.

Mit Ausnahme der Grundschwingung $m = n = 1$ und der zu ihr harmonischen[1]) Oberschwingungen $m = n$ sind die Eigenwerte der quadratischen Membran mindestens zweifach. Höhere Entartung tritt unter gewissen zahlentheoretischen Bedingungen ein[2]).

Bei unseren zweifachen Eigenwerten sind nun zugleich mit (16) alle Funktionen der Schar

$$v = \lambda_1 u_1 + \lambda_2 u_2 \tag{17}$$

(λ_1 und λ_2 willkürlich) Eigenfunktionen, wofür wir lieber schreiben wollen (γ willkürlich):

$$v = \cos\gamma\, u_1 - \sin\gamma\, u_2. \tag{17a}$$

Wie stark der geometrische Charakter der Eigenschwingung mit γ variiert, zeigt Fig. 21; sie ist für den Fall $m = 1$, $n = 2$ gezeichnet. Noch mannigfachere Gestalten[3]) der Knotenlinien treten für größere m, n auf. Alle Schwingungstypen der Figur sind unter sich gleichberechtigt. Die Fälle $\gamma = 0$, $v = u_1$ und $\gamma = \pi/2$, $v = -u_2$, in denen die Knotenlinien gerade und zu den Quadratseiten parallel werden, sind vor den übrigen Schwingungstypen durch nichts bevorzugt.

Wenn man nun den Schwingungszustand ein wenig stört, so liegt durchaus kein Grund vor, weshalb sich der gestörte Zustand gerade an die

---

[1]) Wenn $m = n$, folgt aus (7) und (15) $\omega_{n,n} = n\omega_{1,1}$, d. h. $\omega_{n,n}$ ist ein harmonischer Oberton des Grundtons $\omega_{1,1}$; dagegen ist $\omega_{n,m}$ im allgemeinen unharmonisch.

[2]) Vgl. das lehrreiche Buch von F. Pockels (nach Vorlesungen von Felix Klein): Über die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, Teubner 1891, insbesonsere S. 79 u. ff. Die Entscheidung über den Grad der Entartung hängt von der Primzahl-Zerlegung der Zahl $m^2 + n^2$ ab.

[3]) Vgl. Pockels, S. 80.

Funktionen u_1 oder u_2 stetig anschließen sollte. Vielmehr wird er sich, je nach der Art der Störung, aus demjenigen Schwingungszustand der Schar entwickeln, der der Störung angepaßt ist. Man wirke z. B. durch leisen Druck des Fingers auf die schwingende Membran ein [Sonderfall des Druckes P in Gl. (7a)]. Dann wird diejenige Eigenschwingung der Schar bevorzugt sein, deren Knotenlinie durch die Druckstelle geht.

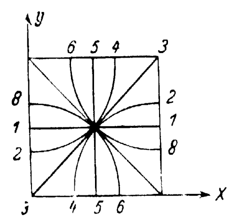


Fig. 21. Knotenlinien der quadratischen Membran $u = \cos\gamma\, u_1 - \sin\gamma\, u_2$,

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \sin\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{n\pi y}{a} \\ u_2 &= \sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi y}{a} \end{aligned}\right| m = 1,\ n = 2.$$

Die Kurven-Nummern bedeuten folgendes:

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8
$\gamma =$	0	$\frac{\pi}{8}$	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{3\pi}{8}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{5\pi}{8}$	$\frac{3\pi}{4}$	$\frac{7\pi}{8}$

Ähnlich liegen die Dinge bei der kreisförmigen Membran, wo alle Eigenwerte (mit Ausnahme des Grundtons) ebenfalls zweifach sind wegen der azimutalen Abhängigkeit $\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix}\, m\varphi$ in der Eigenfunktion.

Wir kehren zur Wellenmechanik zurück, betrachten Gl. (4) mit der Störungsfunktion s und setzen W_k als α-fachen Eigenwert voraus. Der Ansatz (4a) liefert auch jetzt Gl. (5), aber mit dem Unterschied gegen früher, daß für ψ_k irgend eine der α Eigenfunktionen ψ_{ki} gesetzt werden könnte. Indessen wissen wir von dem Beispiel der Membran her, daß diese ψ_{ki} keine bevorzugte Rolle spielen, daß vielmehr die Störung aus der α-fachen Schar (14) diejenige auswählen wird, an die sie sich stetig anschließen kann. Wir setzen also auf der rechten Seite von (5) statt eines besonderen ψ_{ki} das allgemeine ψ_{kh} und halten uns die Wahl der darin enthaltenen Substitutions-Koeffizienten β_{hi} frei. Wie sind diese Koeffizienten zu wählen? Darauf antwortet der unter A erläuterte Satz, der für den gegenwärtigen Fall folgendermaßen zu präzisieren ist: Die rechte Seite der inhomogenen Glei-

chung muß orthogonal sein zu sämtlichen Lösungen der homogenen Gleichung. Dies ergibt an Stelle der einen Bedingung (6) die α Bedingungen:

$$\int \psi_{kh}^* (s - \varepsilon p)\, \psi_{kj}\, dq = 0, \quad j = 1, 2, \ldots, \alpha. \tag{18}$$

Indem wir die Darstellung (14) für ψ_{kh} einsetzen, erhalten wir (der Index h kann bei β zunächst fortbleiben):

$$\sum{}' \beta_i \int \psi_{ki}^* (s - \varepsilon p)\, \psi_{kj}\, dq = 0. \tag{19}$$

Wir führen mit Schrödinger die Abkürzungen[1]) ein:

$$\varepsilon_{ij} = \int \psi_{ki}^*\, s\, \psi_{kj}\, dq \tag{20}$$

und berücksichtigen, daß die ψ_{ki} unter sich normiert sein sollten, daß also gilt:

$$\int \psi_{ki}^*\, \psi_{kj}\, p\, dq = \delta_{ij}.$$

Dann lautet das Gleichungs-System (19) in ausgeschriebener Form:

$$\left\{\begin{array}{llll} \beta_1(\varepsilon_{11} - \varepsilon) & + \beta_2 \varepsilon_{12} & + \cdots + \beta_\alpha \varepsilon_{1\alpha} & = 0, \\ \beta_1 \varepsilon_{21} & + \beta_2(\varepsilon_{22} - \varepsilon) & + \cdots + \beta_\alpha \varepsilon_{2\alpha} & = 0, \\ \cdots & \cdots & \cdots & \\ \beta_1 \varepsilon_{\alpha 1} & + \beta_2 \varepsilon_{\alpha 2} & + \cdots + \beta_\alpha(\varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon) & = 0. \end{array}\right. \tag{21}$$

Wir haben also, wie so oft in der mathematischen Physik, ein „Hauptachsen-Problem" vor uns. Die hiernach möglichen Werte von ε geben die Größe, diejenigen der β die Richtung der Hauptachsen. Durch Elimination der β folgt für ε eine Gleichung α-ten Grades

$$\left|\begin{array}{l} \varepsilon_{11} - \varepsilon, \varepsilon_{12} \ldots \varepsilon_{1\alpha} \\ \varepsilon_{21}, \varepsilon_{22} - \varepsilon \ldots \varepsilon_{2\alpha} \\ \ldots\ldots\ \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon \end{array}\right| = 0, \tag{22}$$

welche wegen $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ genau α reelle Wurzeln hat. Zu jeder dieser Wurzeln gehört nach (21) ein besonderes Wertsystem der β und daher nach (14) eine nunmehr bestimmte Eigenfunktion ψ_{kh} aus unserer Schar. Nur wenn Gl. (22) mehrfache Wurzeln hat, bleibt ψ_{kh} zum Teil unbestimmt, so daß die Entartung nur teilweise aufgehoben wird.

An diese α Eigenfunktionen ψ_{kh} schließen sich bei von Null an wachsendem λ die gestörten Eigenfunktionen stetig an. Letztere können auf Grund der Gl. (5) ähnlich wie in (10) und (11) folgendermaßen berechnet werden: Man setzt auf der rechten Seite von (5) für ε und ψ_k ein zusammengehöriges Paar der soeben berechneten Werte ε_h und ψ_{kh} ein und entwickelt diese rechte Seite nach Division mit p ebenso wie die gesuchte Funktion φ (deut-

---

[1]) Die ε_{ij} sind direkt die „Matrix-Elemente" der Störungsfunktion s.

licher geschrieben φ_h) nach den Eigenfunktionen ψ_{li}, wobei i von 1 bis α variiert und l die sämtlichen Eigenwerte W numeriert:

$$\left(\frac{s}{p} - \varepsilon_h\right)\psi_{kh} = \sum^{l}\sum^{i} A_{li}\,\psi_{li}, \tag{23}$$

$$\varphi_h = \sum^{l}\sum^{i} B_{li}\,\psi_{li}, \tag{24}$$

Aus der Differentialgleichung (5) folgt dann wie in (10a)

$$B_{li} = \frac{A_{li}}{W_k - W_l}, \tag{25}$$

wobei nach (23) für $l \neq k$ wird

$$A_{li} = \int s\,\psi_{li}^{*}\,\psi_{kh}\,dq.$$

Das Schlußresultat lautet, in Analogie zu Gl. (18):

$$\begin{cases} W = W_k + \lambda\,\varepsilon_h + \cdots \\ \psi = \psi_{kh} + \lambda\,\varphi_h + \cdots = \psi_{kh} + \lambda \sum' \sum \dfrac{A_{li}\,\psi_{li}}{W_k - W_l} + \cdots \end{cases} \tag{26}$$

Der Index h numeriert die α Verzweigungen, in die das entartete Problem bei der Störung aufspaltet, und entspricht den α Lösungen unserer algebraischen Gl. (22).

Die hier nur angedeuteten, mit λ^2, λ^3 ... proportionalen höheren Näherungen werden, wie bei allen Störungs-Rechnungen, im allgemeinen sehr unübersichtlich. Beim Stark-Effekt werden wir auch die zweite Näherung ohne zu große Mühe berechnen.

§ 2

Der Stark-Effekt

In der Gleichung des Kepler-Problems, Kap. II, § 1, Gl. (1), fügen wir zur potentiellen Energie $V = -Ze^2/r$ das Glied eFx hinzu, indem wir ein homogenes, relativ kleines äußeres Feld F in der negativen x-Richtung annehmen. Wir erhalten dann (die Elektronenmasse wollen wir μ nennen):

$$\Delta\,\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = \frac{2\mu e}{\hbar^2}\,xF\,\psi. \tag{1}$$

Es ist möglich, aber nicht ratsam, die Störungsrechnung in Polarkoordinaten auszuführen. Viel übersichtlicher wird sie in den dem Problem besser angepaßten parabolischen Koordinaten. Wir knüpfen also an Kap. II, § 9, an. ξ, η, φ sind die dort in Gl. (8) definierten parabolischen Koordinaten, n_ξ, n_η, m die zugehörigen parabolischen Quantenzahlen,

$$n = n_\xi + n_\eta + m + 1$$

ist die Hauptquantenzahl, durch die sich die Energie des ungestörten Zustandes in der Form

$$W = -\frac{RhZ^2}{n^2} \tag{2}$$

ausdrückt. Die ungestörte Wellenfunktion ψ separiert sich in

$$\psi = f_\xi f_\eta e^{im\varphi} \quad \text{(Gl. II. 9. 5)}. \tag{3}$$

Das Störungsglied, d. h. die rechte Seite von (1), wird wegen $x = (\xi - \eta)/2$

$$\frac{\mu e}{\hbar^2}(\xi - \eta) F f_\xi f_\eta e^{im\varphi}.$$

Dieses Glied hindert nicht die Möglichkeit der Separation, sondern ändert nur die Bestimmungsgleichung (II. 9. 8) der Funktionen f_ξ, f_η ab in

$$\frac{d^2 f}{d s^2} + \frac{1}{s}\frac{d f}{d s} + \left(A + \frac{2B}{s} + \frac{C}{s^2}\right) f = \lambda s f, \quad \lambda = \pm \frac{\mu}{\hbar^2} e F. \tag{4}$$

Die Bedeutung der s, f, A, B, C ist dieselbe wie in (II. 9. 7).

A. Störung der Eigenwerte in erster Ordnung

Wir vereinfachen (3) durch Einführung von $\varrho = 2\sqrt{-A}\, s$, vgl. (II. 9. 9) zu

$$f'' + \frac{1}{\varrho} f' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{q}{\varrho} - \frac{m^2}{4\varrho^2}\right) f = \lambda' \varrho f. \tag{5}$$

Hier ist gesetzt [vgl. (4)]:

$$q = \frac{B}{\sqrt{-A}}, \quad \lambda' = \frac{\lambda}{(2\sqrt{-A})^3} = \pm \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{eF}{(2\sqrt{-A})^3}. \tag{6}$$

Die Größe q kann als Eigenwert unserer Gl. (5) bezeichnet werden.

Um das allgemeine Verfahren des vorigen Paragraphen direkt anwenden zu können, müssen wir vorher unsere Störungsgleichung (5) selbstadjungiert machen, was in unserem Falle einfach dadurch geschieht, daß wir sie mit ϱ multiplizieren. Dadurch geht (5) über in

$$\frac{d}{d\varrho}(\varrho f') + \left(q - \frac{\varrho}{4} - \frac{m^2}{4\varrho}\right) f = \lambda' \varrho^2 f. \tag{7}$$

Die erste Näherung des Eigenwertes q soll q_0 heißen. Sie wurde in (II. 9. 18) bestimmt zu

$$q_0 = \frac{m}{2} + n_1 + \frac{1}{2}, \quad n_1 = \begin{cases} n_\xi \\ n_\eta \end{cases}, \tag{8}$$

ist also verschieden, je nachdem es sich um f_ξ oder f_η handelt. Wir entwickeln nun q und f im Sinne des vorigen Paragraphen nach dem Störungsparameter λ':

$$q = q_0 + \lambda' \varepsilon, \quad f = f_0 + \lambda' \varphi, \tag{9}$$

f_0 ist die Lösung der ungestörten Gl. (7) und wird nach den Gln. (9), (18), (20) aus Kap. II, § 9, dargestellt durch

$$f_0 = e^{-\varrho/2} \varrho^{m/2} w, \quad w = \frac{d^m L_\nu}{d\varrho^m}, \quad \nu = m + n_1. \tag{10}$$

Eintragen von (9) in (7) liefert bei Vernachlässigung eines Gliedes mit λ'^2 für φ die Gleichung:

$$\frac{d}{d\varrho}(\varrho\varphi') + \left(q_0 - \frac{\varrho}{4} - \frac{m^2}{4\varrho}\right)\varphi = (\varrho^2 - \varepsilon) f_0. \tag{11}$$

Daraus folgt nach Gl. (8) in § 1 (in unserem Falle ist $s = \varrho^2, p = 1, dq = d\varrho$, $\psi_k = \psi_k^* = f_0$):

$$\varepsilon = \frac{K}{J}, \quad K = \int_0^\infty \varrho^2 f_0^2 d\varrho, \quad J = \int_0^\infty f_0^2 d\varrho. \tag{12}$$

Bei der Berechnung von J und K verfahren wir nach dem Vorbilde von Kap. I, § 9, Gl. (24). Nach unserer jetzigen Gl. (10) können beide Integrale J und K in die Form geschrieben werden:

$$\int_0^\infty e^{-\varrho} G \frac{d^m L_\nu}{d\varrho^m} d\varrho, \tag{13}$$

wobei G eine ganze Funktion vom Grade ν bei J, vom Grade $\nu + 2$ bei K ist:

J) $\qquad G = \varrho^m w = a\varrho^\nu + \cdots,$

K) $\qquad G = \varrho^{m+2} w = a\varrho^{\nu+2} + b\varrho^{\nu+1} + c\varrho^\nu + \cdots$

Um J zu berechnen, wenden wir in (13) m-malige partielle Integration an, wobei wir, wie sich zeigen wird, die Differentiation nur an $e^{-\varrho}$ auszuführen brauchen:

$$J = \int_0^\infty e^{-\varrho}(a\varrho^\nu + \cdots) L_\nu d\varrho. \tag{14}$$

Setzen wir nun für L_ν die Darstellung (1) aus Kap. II, § 2, ein, so hebt sich die Exponentialfunktion heraus und wir erhalten:

$$J = \int_0^\infty (a\varrho^\nu + \cdots) \frac{d^\nu}{d\varrho^\nu}(\varrho^\nu e^{-\varrho}) d\varrho. \tag{15}$$

Hier können wir abermals partiell integrieren, wobei alle Glieder mit Exponenten $< \nu$ fortfallen [letzteres ist auch der Grund, weshalb wir in (14) nur $e^{-\varrho}$ zu differentiieren brauchten, indem die durch Differentiation von $\varrho^\nu \ldots$ entstehenden Glieder in (15) doch fortfallen würden]:

$$J = (-1)^\nu \nu! \, a \int_0^\infty \varrho^\nu e^{-\varrho} d\varrho = (-1)^\nu (\nu!)^2 a. \tag{16}$$

In analoger Weise findet man

$$K = (-1)^\nu (\nu!)^2 [c + (\nu+1)(\nu+1-m)\, b + \tfrac{1}{2}(\nu+1)(\nu+2)(\nu+1-m)(\nu+2-m)\, a].$$

Also wird

$$(17) \qquad \left\{ \frac{K}{J} = \frac{c}{a} + (\nu+1)(\nu+1-m)\frac{b}{a} + \tfrac{1}{2}(\nu+1)(\nu+2)(\nu+1-m)(\nu+2-m). \right.$$

Um hier die a, b, c zu bestimmen, hat man auf Gl. (II. 2. 7) zurückzugehen; es ergibt sich durch m-malige Differentiation:

$$\frac{d^m L_\nu}{d\varrho^m} = (-1)^\nu \left(\frac{\nu!}{(\nu-m)!} \varrho^{\nu-m} - \frac{\nu^2(\nu-1)!}{(\nu-m-1)!} \varrho^{\nu-m-1} + \frac{1}{2} \frac{\nu^2(\nu-1)^2(\nu-2)!}{(\nu-m-2)!} \varrho^{\nu-m-2} + \cdots \right).$$

Daraus entnimmt man das Verhältnis unserer Koeffizienten $a : b : c$ von G:

$$(18) \qquad \frac{c}{a} = \frac{1}{2}\nu(\nu-1)(\nu-m)(\nu-m-1), \quad \frac{b}{a} = -\nu(\nu-m).$$

Einsetzen in (17) liefert schließlich:

$$(19) \qquad \frac{K}{J} = 6\nu^2 + 6\nu(1-m) + m^2 - 3m + 2.$$

Dies ist nach (12) die Eigenwert-Störung ε, wobei wir zwischen ε_ξ und ε_η unterscheiden müssen, je nachdem es sich um den Eigenwert von f_ξ oder f_η handelt. Im folgenden brauchen wir nur die Differenz $\varepsilon_\xi - \varepsilon_\eta$, welche sich nach (19) berechnet zu:

$$(20) \qquad \varepsilon_\xi - \varepsilon_\eta = 6(\nu_\xi - \nu_\eta)(\nu_\xi + \nu_\eta + 1 - m).$$

Nach der Bedeutung von $\nu_i = m + n_i$ und von $n = 1 + m + n_\xi + n_\eta$ ist die vorstehende Gleichung identisch mit:

$$(21) \qquad \varepsilon_\xi - \varepsilon_\eta = 6(n_\xi - n_\eta)\, n.$$

B. Der Stark-Effekt erster Ordnung

Wir schreiben jetzt den gestörten Eigenwert q für beide parabolischen Koordinaten nach (9) hin, wobei wir q_0 aus (8) und λ' aus (6) einsetzen

$$(22) \qquad \begin{cases} q_\xi = \dfrac{1}{2} + \dfrac{m}{2} + n_\xi + \dfrac{\mu}{\hbar^2} \dfrac{eF}{(2\sqrt{-A})^3} \varepsilon_\xi, \\[2ex] q_\eta = \dfrac{1}{2} + \dfrac{m}{2} + n_\eta - \dfrac{\mu}{\hbar^2} \dfrac{eF}{(2\sqrt{-A})^3} \varepsilon_\eta. \end{cases}$$

andererseits ist nach (6) und wegen der Bedeutung von B in (II. 9. 7)

$$\tag{23} \begin{cases} q_\xi = \frac{1}{4\sqrt{-A}}\left(\frac{Z}{a}+\beta\right), \\ q_\eta = \frac{1}{4\sqrt{-A}}\left(\frac{Z}{a}-\beta\right). \end{cases}$$

Wir bekommen also durch Addition der beiden Gln. (22)

$$\frac{1}{2\sqrt{-A}}\frac{Z}{a} = n + \frac{\mu}{h^2}\frac{eF}{(2\sqrt{-A})^3}(\varepsilon_\xi - \varepsilon_\eta)$$

oder wegen (21)

$$\tag{23a} \frac{1}{2\sqrt{-A}}\frac{Z}{a} = n\left(1 + \frac{6\mu}{h^2}\frac{eF(n_\xi - n_\eta)}{(2\sqrt{-A})^3}\right).$$

Unter konsequenter Vernachlässigung von höheren Potenzen der als klein vorausgesetzten Feldstärke F entsteht hieraus durch Übergang zum reziproken Quadrat:

$$-\frac{4Aa^2}{Z^2} = \frac{1}{n^2}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\mu}{h^2}\frac{eF(n_\xi - n_\eta)}{(\sqrt{-A})^3}\right).$$

Drücken wir A nach (II. 9. 7) durch W aus und setzen im Korrektionsgliede rechts die nullte Näherung von W aus (2) ein, so erhalten wir

$$\tag{23b} -\frac{4Aa^2}{Z^2} = -\frac{2a^2\mu}{Z^2h^2}W = \frac{1}{n^2} - \frac{3}{2}\frac{\mu h eF(n_\xi - n_\eta)n}{\left(\frac{Rh\mu}{2}\right)^{1/2}Z^3}.$$

Berücksichtigen wir schließlich die Bedeutung des Wasserstoff-Radius a und diejenige der Rydberg-Konstanten R, so haben wir auch

$$\tag{24} W = -\frac{RhZ^2}{n^2} + \frac{3h^2F}{8\pi^2\mu eZ}(n_\xi - n_\eta)n.$$

Dies ist genau die Schwarzschild-Epsteinsche Formel für den Stark-Effekt erster Ordnung, wie wir sie in Bd. I, Kap. 6, § 2, diskutiert und mit der Erfahrung verglichen haben, siehe speziell Gl. (30) daselbst. Aber nicht nur das Ergebnis ist das gleiche, sondern auch der Weg, auf dem wir zu ihm gekommen sind, läuft dem früheren Wege in Bd. I, S. 334, parallel. Z. B. mußten wir hier wie dort die Separations-Konstante β durch Addition der beiderlei Werte von $q = B/\sqrt{-A}$ eliminieren. Auch die Berechnung von A aus der so erhaltenen Summe verläuft, von geringfügigen Unterschieden in den Bezeichnungen abgesehen, auf beiden Wegen gleich.

Um unser Verfahren in diesem Paragraphen gegen die allgemeinen Vorschriften im vorigen zu orientieren, bemerken wir folgendes: Das Kepler-

Problem ist entartet; seine Störung wäre also nach § 1 B zu behandeln gewesen. Statt dessen haben wir es vorgezogen, das gestörte Problem zu separieren und die einfacheren Methoden von § 1 A anzuwenden. Daß dies möglich war, beruhte auf einem allgemeinen Satz aus der Theorie der Sturm-Liouvilleschen Randwert-Probleme: die Eigenwerte bei gewöhnlichen Differentialgleichungen dieses Typus sind stets einfach. Dementsprechend sind wir bei unserer Störungsrechnung nicht von der Energie W des Gesamtproblems, sondern von den Eigenwerten q der separierten Differentialgleichungen ausgegangen und haben diese durch Störungsglieder korrigiert. Erst zum Schluß sind wir in Gl. (24) zur Gesamt-Energie W des Problems übergegangen.

C. Stark-Effekt höherer Ordnung

Wir vervollständigen den Ansatz (9), indem wir Eigenwert und Eigenfunktion in eine Potenzreihe nach dem Störungsparameter entwickeln:

$$q = \sum \lambda'^k q_k, \quad f = \sum \lambda'^k f_k. \tag{25}$$

Mit (25) gehen wir in Gl. (7) ein. Indem wir die Faktoren der verschiedenen Potenzen von λ' rechts und links einander gleich setzen, ergibt sich ein System von Gleichungen zur rekurrenten Berechnung der f_k. Die erste derselben ist Gl. (11) in etwas abgeänderter Bezeichnung, die „nullte" die Differentialgleichung des ungestörten Kepler-Problems. Die k-te Gleichung des Systems lautet:

$$\frac{d}{d\varrho}(\varrho f_k') + \left(q_0 - \frac{\varrho}{4} - \frac{m^2}{4\varrho}\right) f_k = (\varrho^2 - q_1) f_{k-1} - q_2 f_{k-2} \ldots - q_k f_0.$$

Uns interessiert der Fall $k = 2$:

$$\frac{d}{d\varrho}(\varrho f_2') + \left(q_0 - \frac{\varrho}{4} - \frac{m^2}{4\varrho}\right) f_2 = (\varrho^2 - q_1) f_1 - q_2 f_0.$$

Die Lösung der zugehörigen homogenen Gleichung (linke Seite gleich Null gesetzt) ist f_0. Zu dieser Lösung muß die rechte Seite „orthogonal" sein [Gl. (6) in § 1]. Das bedeutet in den jetzigen Bezeichnungen:

$$\int \{(\varrho^2 - q_1) f_1 - q_2 f_0\} f_0 \, d\varrho = 0,$$

also

$$J q_2 = \int \varrho^2 f_1 f_0 \, d\varrho - q_1 \int f_0 f_1 \, d\varrho. \tag{26}$$

J ist das Integral aus Gl. (12); um die rechte Seite auswerten zu können, müssen wir zunächst f_1 kennen. f_1 ist identisch mit der Funktion φ in Gl. (11). Die rechte Seite dieser Gleichung [sie lautet in den jetzigen Bezeichnungen $(\varrho^2 - q_1) f_0$] haben wir entsprechend der Vorschrift (9) in § 1 nach den sämt-

lichen Eigenfunktionen f_0 der ungestörten Gleichung zu entwickeln. Wir schreiben also

$$(\varrho^2 - q_1) f_0 = \Sigma' A_i f_{0i}. \tag{27}$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung bedeutet f_0 oder deutlicher f_{0n} die Eigenfunktion nullter Näherung, von der wir ausgegangen sind, also diejenige mit der parabolischen Quantenzahl n_ξ oder n_η; auf der rechten Seite deutet f_{0i} alle übrigen Eigenfunktionen nullter Näherung mit $i \gtrless n$ an. Die Darstellung für f_1 wird dann nach (11) in § 1 (an die Stelle der dortigen Eigenwert-Differenz $W_k - W_i$ tritt jetzt $q_{0n} - q_{0i}$):

$$f_1 = \sum_{(i)}{}' \frac{A_i f_{0i}}{q_{0n} - q_{0i}}. \tag{28}$$

Daraus erkennt man zunächst, daß das zweite Integral auf der rechten Seite von (26) verschwindet. Denn hier bedeutet f_0 soviel wie f_{0n} und f_{0n} ist zu allen f_{0i} orthogonal für $i \neq n$ [$i = n$ ist von der Summation (28) ausgeschlossen]. Eintragen von (28) in (26) liefert also:

$$J q_2 = \sum_{(i)}{}' \frac{A_i}{q_{0n} - q_{0i}} \int \varrho^2 f_{0n} f_{0i} \, d\varrho. \tag{29}$$

Aus (27) folgt aber in Fourierscher Weise

$$\int \varrho^2 f_{0n} f_{0i} \, d\varrho - q_1 \int f_{0n} f_{0i} \, d\varrho = A_i \int f_{0i}^2 \, d\varrho. \tag{30}$$

Wieder verschwindet das zweite Glied links wegen der Orthogonalität; den Faktor von A_i rechts werden wir J_i nennen, im Gegensatz zu dem bisherigen $J = \int f_{0n}^2 \, d\varrho$, wofür wir weiterhin der Deutlichkeit wegen J_n schreiben werden. Gl. (30) besagt also, wenn wir das erste Integral mit Y_i bezeichnen:

$$Y_i = \int \varrho^2 f_{0n} f_{0i} \, d\varrho = A_i J_i. \tag{31}$$

Tragen wir dies in (29) ein, so folgt:

$$q_2 = \sum_{(i)}{}' \frac{A_i^2}{q_{0n} - q_{0i}} \cdot \frac{J_i}{J_n}. \tag{32}$$

Man sieht nun leicht, daß $A_i = 0$ ist, wenn

$$i < n - 2 \quad \text{oder} \quad i > n + 2,$$

daß also nur die folgenden vier Koeffizienten A weiterhin in Betracht kommen:

$$A_{n-2},\ A_{n-1},\ A_{n+1},\ A_{n+2}.$$

Schreibt man nämlich das Integral (31) in die Form (13) um und setzt $\nu = m + n$, so wird die ganze Funktion $G = \varrho^{m+2} w_i$ vom Grade[1])

[1]) i bedeutet hier eine der beiden zu f_{0i} gehörenden Zahlen n_ξ, n_η, ebenso wie n die beiden zu f_{0n} gehörenden Zahlen n_ξ, n_η zusammenfaßte.

$m + i + 2$, und dieser Grad wird $< \nu$, sofern $i < n - 2$. Bei den partiellen Integrationen, wie wir sie früher ausgeführt haben, verschwinden daher schließlich alle Glieder von G. Dasselbe gilt für $i > n + 2$, wenn man die Rolle von i und n vertauscht. Nach dieser Methode berechnet man auch die Werte von Y_i fur $i = n \mp 2$ und $i = n \mp 1$, und daraufhin nach (31) $A_i = Y_i/J_i$. Wir geben sogleich die aufeinanderfolgenden Glieder der Summe (32) an:

$$\frac{A_i^2}{q_{0n} - q_{0i}} \frac{J_i}{J_n} = \frac{1}{2} \nu (\nu - 1)(\nu - m)(\nu - 1 - m) \qquad i = n - 2,$$
$$\text{,,} \qquad \text{,,} \qquad = 4 \nu (\nu - m)(2\nu - m)^2 \qquad i = n - 1,$$
$$\text{,,} \qquad \text{,,} \qquad = -4(\nu + 1)(\nu + 1 - m)(2\nu + 2 - m)^2 \qquad i = n + 1,$$
$$\text{,,} \qquad \text{,,} \qquad = -\tfrac{1}{2}(\nu + 2)(\nu + 1)(\nu + 2 - m)(\nu + 1 - m) \quad i = n + 2.$$

Daraus erhält man durch Summieren die Störung q_2 zunächst für die einzelne parabolische Koordinate. Die Summe der q_2 für beide Koordinaten wird (in dem einen Summengliede ist ν gleich $n_\xi + m$, im anderen gleich $n_\eta + m$ zu setzen, die Hauptquantenzahl $n = n_\xi + n_\eta + m + 1$ läßt sich herausziehen):

$$(33) \qquad \sum_{\xi, \eta} q_2 = -2n \{4m^2 + 17(n_\xi + n_\eta + 1)m + 34(n_\xi^2 + n_\eta^2 - n_\xi n_\eta) + 17(n_\xi + n_\eta) + 18\}.$$

Wir gehen jetzt auf die erste Gl. (25) zurück und summieren abermals über beide Koordinaten ξ, η, wobei wir mit dem quadratischen Gliede in λ' abbrechen. Dabei entsteht die um dieses quadratische Glied erweiterte Gl. (23a), nämlich, wenn wir λ' aus (6) einsetzen:

$$(34) \qquad \frac{1}{2\sqrt{-A}} \frac{Z}{a} = n + \frac{6\mu}{h^2} \frac{c F (n_\xi - n_\eta) n}{(2\sqrt{-A})^3} + \frac{\mu^2}{h^4} \frac{c^2 F^2}{(2\sqrt{-A})^6} \sum q_2.$$

Diese Gleichung ist nach $\sqrt{-A}$ oder, was dasselbe ist, nach W aufzulösen. Dabei benutze man in dem zweiten Gliede rechter Hand für W den Wert erster Näherung aus (23b), in dem dritten Gliede denjenigen nullter Näherung aus (12). In dem so entstehenden Ausdruck für W stimmen die Glieder nullter und erster Ordnung in F natürlich mit (24) überein. Wir brauchen nur das Glied mit F^2 hinzuschreiben, welches den **Stark-Effekt zweiter Ordnung** darstellt. Hierfür erhält man nach Eintragen von (33)

$$(35) \qquad -\frac{h^6 F^2}{16(2\pi e)^6 \mu^3 Z^4} n^4 [17 n^2 - 3(n_\xi - n_\eta)^2 - 9 m^2 + 19].$$

Dieser Wert ist gleichzeitig[1]) von Wentzel und Waller gefunden worden.

---

[1]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 518 (1927); J. Waller, ebenda S. 635.

In Bd. I, Zusatz 9, wurde der Stark-Effekt zweiter Ordnung im Anschluß an Epstein nach der alten Quantentheorie durchgerechnet. Die dort in den Gln. (9) und (10) von S. 696 erhaltene Formel unterscheidet sich von unserem jetzigen Resultat (35) äußerlich nur durch das Fehlen des konstanten Gliedes 19 in der eckigen Klammer; dazu kommt der mehr prinzipielle Unterschied, daß die unserem m entsprechende Quantenzahl in der älteren Theorie die Werte 1, 2, ... unter Ausschluß der Null, in der Wellenmechanik die Werte 0, 1, 2, ... annimmt. Zur Prüfung der beiderlei Formeln kommen natürlich nur Beobachtungen bei extrem hohen Feldern in Betracht (vgl. Bd. I, S. 346; die dort wiedergegebene Figur läßt bereits qualitativ die Unsymmetrie der Aufspaltungsbilder, also den Einfluß der Glieder mit F^2, F^3 ... erkennen). In quantitativer Hinsicht zeigten zum ersten Male Beobachtungen von Takamine und Kokubu eine kleine Abweichung[1]) von der Epsteinschen Formel. Die sehr genauen Versuche[2]) von H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer haben dann die wellenmechanische Formel (35) in allen Einzelheiten bestätigt.

Natürlich ist die neue Theorie der alten vor allem darin überlegen, daß sie wieder außer den Wellenlangen der Stark-Effekt-Komponenten auch ihre Intensitäten zu berechnen gestattet. Schrödinger hat dies in ausreichender Näherung getan (Eigenfunktionen nullter Näherung, Wellenlängen erster Näherung), mit dem Erfolge, daß seine Intensitäts-Werte bei den meisten Komponenten den Beobachtungswerten viel näher kommen als die korrespondenzmäßig geschätzten[3]). Eine Verschärfung der Intensitäts-Rechnung (Eigenfunktionen in erster Näherung, Wellenlängen in zweiter) gibt bei hohen Feldern eine Unsymmetrie des Intensitätsbildes auf der positiven und negativen Seite von einigen Prozenten[4]).

---

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **65**, 36 (1921).

[2]) Zu den Bd. I, S. 347 gegebenen Zitaten ist nachzutragen: Zeitschr. f. Phys. **56**, 254 (1929), wo der Starkeffekt zweiter Ordnung endgültig geprüft wird. Vgl. auch M. Kiuti, ebenda **57**, 658 (1929). Der Starkeffekt dritter Ordnung wird untersucht von R. Gebauer und Rausch von Traubenberg, ebenda **62**, 289 (1930) und mit Rechnungen von Y. Ishida und S. Hiyama, Inst. phys. chem. Res. Tokyo, S. 152 (1928), verglichen. Letztere sind weitergeführt von K. Basu, Zeitschr. f. Phys. **98**, 576 (1936).

[3]) Man kann nach H. Mark und R. Wierl [Zeitschr. f. Phys. **53**, 526 (1929); **55**, 156 (1929); **57**, 494 (1929)] die Bedingungen so wählen, daß die Schrödingerschen Intensitäten in richtiger Abstufung herauskommen.

[4]) T. Gustafson, Zeitschr. f. Phys. **106**, 709 (1937); vgl. hierzu experimentelle Resultate von N. Ryde, Naturwiss. **25**, 494 (1937).

§ 3

Dispersions-Theorie

Die großen Erfolge der klassischen Dispersionstheorie gründeten sich auf das Bild, daß die Elektronen im Molekül quasi-elastisch gebunden sind und unter dem Einfluß des auffallenden Lichtes in Mitschwingen geraten. Die Anpassung dieses Bildes an die ältere Quantentheorie (Ladenburg, Kramers und Heisenberg, s. unten) gelang nur unter besonderen Annahmen und korrespondenzmäßigen Vorsichtsmaßregeln. Dagegen gliedert die Wellenmechanik die Dispersions-Fragen als Störungseffekt des auffallenden Lichtes in zwangloser und zwangsläufiger Weise in ihr System ein.

In seiner „vierten Mitteilung" behandelt Schrödinger die Dispersions-Theorie als pulsierenden Stark-Effekt, indem er ein zeitlich veränderliches elektrisches Potential $V(t)$ in die Wellengleichung einfügte. Wir werden lieber mit Klein[1]) die auffallende Lichtwelle durch ein Vektor-Potential beschreiben. Beide Wege führen für optische Zwecke zu dem gleichen Ziele.

A. Störung des Moleküls durch eine auffallende Lichtwelle

Eine Lichtwelle falle aus der negativen x-Richtung ein, die elektrische Kraft sei nach der y-Richtung polarisiert. Dem entspricht (Fig. 22) der folgende Ansatz für die elektrodynamischen Potentiale $\mathfrak{A}$ und φ:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_y = a \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right), \quad \varphi = 0. \tag{1}$$

Nach den bekannten Regeln

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}, \quad \mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{A}}$$

folgt hieraus:

$$\text{(1a)} \quad \begin{cases} \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0, \quad \mathfrak{H}_z = \dfrac{2\pi\nu}{c}\, a \sin 2\pi\nu\left(t - \dfrac{x}{c}\right), \\ \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_z = 0, \quad \mathfrak{E}_y = \dfrac{2\pi\nu}{c}\, a \sin 2\pi\nu\left(t - \dfrac{x}{c}\right), \end{cases}$$

also in der Tat ein Wellenfeld von der gewünschten Art.

Mit dem Werte (1) von $\mathfrak{A}$ gehen wir in die die Zeit enthaltende Wellengleichung (I. 6. 12b) ein:

$$\Delta u + \frac{2im}{\hbar}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2m}{\hbar^2} V u = \frac{2ie}{\hbar c}\, a \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)\frac{\partial u}{\partial y}. \tag{2}$$

---

[1]) O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407 (1927).

Unser Molekül wird hier zunächst wie ein Ein-Elektronen-Problem behandelt. m und e bedeuten dementsprechend Ladung und Masse des Elektrons; die Molekulmasse kommt bei festgehaltenen Kernen nicht vor. V bedeutet das Potentialfeld innerhalb des Moleküls und braucht keineswegs kugelsymmetrisch angenommen zu werden. V soll nicht nur die Anziehung der Kerne, sondern auch die mittlere Gegenwirkung der übrigen Elektronen auf unser Auf-Elektron enthalten. Indem wir den Kosinus bequemerweise in seine exponentiellen Bestandteile zerlegen, schreiben wir statt (2):

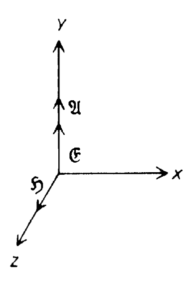


Fig. 22.

$$\Delta u + \frac{2 i m}{h} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2 m}{h^2} V u \tag{3}$$
$$= b \frac{\partial u}{\partial y} \left\{ e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} + e^{-2\pi i \nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} \right\}.$$

b ist der Störungsparameter (in § 1 mit λ bezeichnet):

$$b = \frac{i e}{h c} a; \tag{4}$$

er kann wegen der darin vorkommenden Amplitude a des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ als beliebig kleine Größe behandelt werden.

Der ungestörte bzw. der durch die Lichtwelle gestörte Zustand unseres Auf-Elektrons sei

$$u_k = \psi_k e^{\frac{i}{h} W_k t} \quad \text{bzw.} \quad u = u_k + b w + \cdots \tag{5}$$

u_k genügt der Gl. (3) mit $b = 0$; durch Einsetzen von u in (3) ergibt sich, unter Vernachlässigung eines Gliedes mit b^2, für w die Differentialgleichung:

$$\left\{ \begin{aligned} &\Delta w + \frac{2 i m}{h} \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{2 m}{h^2} V w \\ &= \frac{\partial \psi_k}{\partial y} \left\{ e^{-\frac{i}{h}\left[W_k t + h\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)\right]} + e^{-\frac{i}{h}\left[W_k t - h\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)\right]} \right\}. \end{aligned} \right. \tag{6}$$

Wegen der Zeit-Abhängigkeit der rechten Seite wird man für w den Ansatz machen:

$$w = w_+ e^{-\frac{i}{h}(W_k + h\nu)t} + w_- e^{-\frac{i}{h}(W_k - h\nu)t}. \tag{7}$$

Dann liefert (6) für $w_\pm$ die Bestimmungs-Gleichung:

$$\Delta w_\pm + \frac{2m}{h^2} (W_k \pm h\nu - V) w_\pm = \frac{\partial \psi_k}{\partial y} e^{\pm 2\pi i \frac{x}{\lambda}}. \tag{8}$$

λ ist die zur Frequenz ν gehörende Wellenlänge.

Unser jetziges Verfahren unterscheidet sich von dem des § 1 darin, daß wir die Störungsrechnung mit der Zeit-abhängigen Gl. (3) durchführen mußten. Die gestörte Funktion u besitzt deshalb keine einheitliche exponentielle Zeitabhängigkeit. Trotz dieses Unterschiedes enthält § 1 alle erforderlichen Vorschriften für die weitere Behandlung der Gl. (8): Man entwickle die rechte Seite von (8) nach dem vollständigen System der Eigenfunktionen ψ_j des ungestörten Problems:

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial y} \cdot e^{\pm 2\pi i \frac{x}{\lambda}} = \sum A_{jk} \psi_j ; \tag{9}$$

hier ist entsprechend (1. 12):

$$A_{jk} = \int \psi_j^* \frac{\partial \psi_k}{\partial y} e^{\pm 2\pi i \frac{x}{\lambda}} d\tau. \tag{9a}$$

Daß wir dem Entwicklungskoeffizienten A_{jk} außer dem Summationsindex j einen zweiten Index k angefugt haben, der sich auf den Ausgangszustand ψ_k bezieht, wird sich später als praktisch erweisen. Die Eigenfunktionen ψ_j genügen der wohlbekannten Gleichung:

$$\Delta \psi_j + \frac{2m}{\hbar^2}(W_j - V)\psi_j = 0. \tag{9b}$$

Setzt man die gesuchte Lösung in der Form an:

$$w_\pm = \sum B_{jk} \psi_j ,$$

so folgt aus (8) und (9b):

$$B_{jk} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{A_{jk}}{W_k - W_j \pm h\nu}$$

und daher

$$w_\pm = \frac{\hbar^2}{2m} \sum^{(j)} \frac{A_{jk} \psi_j}{W_k - W_j \pm h\nu} \tag{10}$$

Der gestörte Zustand wird nun nach den Gln. (4), (5), (7) und (10) dargestellt durch

$$\left\{\begin{aligned} u = \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar} W_k t} &+ \frac{\hbar^2 b}{2m} \left\{ \sum^{(j)} \frac{A^+_{jk} \psi_j}{W_k - W_j + h\nu} e^{-\frac{i}{\hbar}(W_k + h\nu)t} \right. \\ &+ \left. \sum^{(j)} \frac{A^-_{jk} \psi_j}{W_k - W_j - h\nu} e^{-\frac{i}{\hbar}(W_k - h\nu)t} \right\}. \end{aligned}\right. \tag{11}$$

Gl. (11) zeigt, daß unter dem Einfluß der Lichtwelle außer dem ursprünglichen Zustande k auch alle anderen Zustände j angeregt werden, für die nicht gerade $A_{jk} = 0$ ist. Gibt es außer dem diskreten auch ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten, so treten in (11) natürlich zu den Summen noch entsprechende Integrale hinzu, vgl. den Schluß von § 1 A.

Die Bezeichnung $A_{jk}^{\pm}$ trägt dem Umstande Rechnung, daß nach (9) die Werte von A_{jk} in den beiden Summen strenggenommen verschieden sind; vernachlässigen wir aber die Ausdehnung des Atoms im Verhältnis zur Wellenlänge λ, so können wir beide A_{jk} als gleich ansehen, was wir jetzt tun wollen.

Wir zeigen, daß unter dieser Annahme A_{jk} eng mit dem Koordinaten-Matrixelement y_{jk} (vgl. III. 2. 1a) zusammenhängt. Zunächst lautet Gl. (9a) jetzt:

$$A_{jk} = \int \psi_j^* \frac{\partial \psi_k}{\partial y} d\tau = -\int \psi_k \frac{\partial \psi_j^*}{\partial y} d\tau.$$

letzteres wird durch partielle Integration erhalten. Daraus folgt durch Addition

$$2A_{jk} = \int \left(\frac{\partial \psi_k}{\partial y} \psi_j^* - \frac{\partial \psi_j^*}{\partial y} \psi_k\right) d\tau. \tag{12}$$

Der Integrand auf der rechten Seite ist im wesentlichen die y-Komponente des Stromes, der zum Übergang $k \rightleftarrows j$ gehört, Gl. (I. 7. 15), wenn man dort den Zeitfaktor unterdrückt und, da es sich bei ψ_k, ψ_j um den ungestörten Zustand des Moleküls handelt, $\mathfrak{A} = 0$ setzt. Berucksichtigt man noch die Umformung (I. 8. 16) und die Bedeutung der Übergangsfrequenz

$$\nu_{jk} = \frac{W_j - W_k}{h}, \tag{13}$$

so ergibt sich die gesuchte Beziehung zwischen A_{jk} und y_{jk}:

$$A_{jk} = -\frac{2\pi m \nu_{jk}}{h} y_{jk}. \tag{14}$$

Wir bemerken noch, daß für den Übergang zum konjugiert komplexen in y_{jk} und A_{jk} gilt:

(14a) $\quad y_{jk}^* = y_{kj}$. $\qquad$ (14b) $\quad A_{jk}^* = -A_{kj}$.

y_{jk} ist „hermitisch", A_{jk} „antihermitisch". (14b) folgt aus (12), (14a) aus der Definitionsgleichung (III. 2. 1a).

Mit Hilfe von (13) und (14) können wir nunmehr statt (11) schreiben:

$$u = \left\{\psi_k + \frac{b}{2} \cdot \sum_{(j)} \nu_{jk} y_{jk} \left(\frac{e^{-2\pi i\nu t}}{\nu_{jk} - \nu} + \frac{e^{2\pi i\nu t}}{\nu_{jk} + \nu}\right) \psi_j\right\} e^{-\frac{i}{h} W_k t}. \tag{15}$$

B. Frequenz und Stärke des Mitschwingens.
Die Dispersions-Formel

Wir berechnen jetzt die elektrische Dichte unserer Zustandsverteilung u, also die Größe $u^* u$. Wir erhalten zunächst aus (15) in abgekürzter Form geschrieben [b ist nach (4) rein imaginär]:

$$\varrho = u^* u = \left(\psi_k^* - \frac{b}{2}\sum{}^*\right)\left(\psi_k + \frac{b}{2}\sum\right).$$

Beim Ausmultiplizieren können wir das Glied mit b^2, als Größe zweiter Ordnung, ersichtlich vernachlässigen; es ergibt sich

$$(16) \qquad \varrho = \psi_k \psi_k^* + \frac{b}{2} \left\{ e^{+2\pi i \nu t} \sum{}^{+} + e^{-2\pi i \nu t} \sum{}^{-} \right\}$$

mit den Abkürzungen:

$$(16\text{a}) \qquad \sum{}^{\pm} = \sum_{(j)} \nu_{jk} \left(\frac{y_{jk} \psi_j \psi_k^*}{\nu_{jk} \pm \nu} - \frac{y_{jk}^* \psi_j^* \psi_k}{\nu_{jk} \mp \nu} \right).$$

Aus (16) entnehmen wir: Die Dichte schwingt in der aufgezwungenen Frequenz ν der Lichtwelle mit. Damit haben wir bereits einen Grundzug aller Dispersions-Erscheinungen auf wellenmechanischem Wege begründet (vgl. indessen die Ausführungen unter D über Smekalsche Sprünge).

Unser Molekül gehöre einem Gas an, dessen Brechungsindex wir jetzt berechnen wollen. Dazu haben wir das elektrische Moment des Moleküls, d. h. unserer Dichteverteilung (16) zu bilden. Die Ladung des Molekülrumpfes denken wir uns dabei im Nullpunkt konzentriert. Wir haben also zu bilden:

$$(17) \qquad M_q = e \int q \varrho \, d\tau,$$

wobei q eine beliebige der drei Koordinaten ist.

Mit der Abkürzung (III. 2. 1a) erhalten wir für M aus (16) und (17) vgl. auch (14a):

$$(18) \qquad \begin{cases} M_q = e\, q_{kk} + \dfrac{e\,b}{2} \sum_{(j)} \nu_{jk} \left\{ \left[\dfrac{y_{jk} q_{kj}}{\nu_{jk} + \nu} - \dfrac{y_{kj} q_{jk}}{\nu_{jk} - \nu} \right] \cdot e^{2\pi i \nu t} \right. \\ \qquad\qquad \left. + \left[\dfrac{y_{jk} q_{kj}}{\nu_{jk} - \nu} - \dfrac{y_{kj} q_{jk}}{\nu_{jk} + \nu} \right] \cdot e^{-2\pi i \nu t} \right\}. \end{cases}$$

Wir gehen zur „elektrischen Polarisation" über, indem wir über alle Moleküle in der Volumeneinheit summieren. Da die Moleküle des Gases regellos orientiert sind, hat das resultierende Moment $\mathfrak{P}$ der Volumeneinheit die Richtung y des elektrischen Lichtvektors, die nach unserer früheren Vernachlässigung des Faktors $e^{i 2\pi \frac{x}{\lambda}}$ als einzige Richtung ausgezeichnet ist.

Wir haben also, wenn N die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist:

$$(19) \qquad \mathfrak{P} = N \cdot M_y.$$

Mit $q = y$ vereinfacht sich Gl. (18) erheblich. Es wird nämlich wegen (14a) $y_{jk} y_{kj} = |y_{jk}|^2$. Außerdem ist es bequem, alles auf einen Nenner zu bringen und die beiden Exponentialfunktionen zum Sinus zusammenzufassen. Man erhält:

$$(19\text{a}) \qquad \mathfrak{P} = Ne \left\{ y_{kk} - 2\, i\, b\, \nu \sum_{(j)} \frac{\nu_{jk} |y_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2} \sin 2\pi \nu t \right\}.$$

Dieser Ausdruck ist noch insofern inkonsequent gebildet, als die Feldrichtung y als raumfest gedacht war, während die Eigenfunktionen ψ_j, ψ_k sich auf ein molekülfestes Achsenkreuz beziehen, das je nach der Orientierung des Moleküls eine verschiedene räumliche Lage hat. Verwenden wir allgemein ein molekülfestes Koordinatensystem, so kommen alle möglichen Richtungen q (relativ zum molekülfesten System) für das Lichtfeld vor. Wir haben also die Koordinate y in (19a) durch q zu ersetzen und über alle Möglichkeiten für q zu mitteln. Die Mittelung liefert:

$$\overline{q} = 0, \quad \overline{q^2} = \tfrac{1}{3}(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{|\mathfrak{r}|^2}{3},$$

$$\mathfrak{P} = -\frac{2\,i\,N\,e\,b\,\nu}{3} \sum\nolimits_{(j)} \frac{\nu_{jk}\,|\mathfrak{r}_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2} \sin 2\pi\nu t.$$

Ersetzen wir noch $\sin 2\pi\nu t$ nach (1a) durch $e|\mathfrak{E}|/2\pi\nu a$ und b nach (4) durch iea/hc, so folgt

$$\mathfrak{P} = \frac{N e^2 |\mathfrak{E}|}{3\pi h} \sum\nolimits_{(j)} \frac{\nu_{jk}\,|\mathfrak{r}_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2}. \tag{20}$$

Es ist aber elektrodynamisch[1] $\mathfrak{E} + \mathfrak{P} = \mathfrak{D} = \varepsilon\mathfrak{E}$ und daher $\mathfrak{P}/\mathfrak{E} = \varepsilon - 1$, oder optisch gesprochen, gleich $n^2 - 1$, unter ε bzw. n die Dielektrizitätskonstante bzw. den Brechungs-Index verstanden. Wir haben also im Anschluß an (20):

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{3\pi h} \sum\nolimits_{(j)} \frac{\nu_{jk}\,|\mathfrak{r}_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2}. \tag{21}$$

Hierfür können wir noch etwas übersichtlicher schreiben, wenn wir die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ benutzen und die entsprechende Kreisfrequenz $\omega_{jk} = 2\pi\nu_{jk}$ einführen:

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{m} \sum \frac{f_{jk}}{\omega_{jk}^2 - \omega^2}, \quad f_{jk} = \frac{2m}{3h}\,\omega_{jk}|\mathfrak{r}_{jk}|^2. \tag{22}$$

Dies ist genau die klassische Dispersionsformel, sowohl bezüglich des Faktors vor dem Summenzeichen, als bezüglich der allgemeinen Form des „Resonanz-Nenners". Mit folgendem grundlegenden Unterschied: In der klassischen Theorie stehen an Stelle der Übergangsfrequenzen ω_{jk} die Eigenfrequenzen ω_j. Es ist äußerst charakteristisch für die Leistungsfähigkeit der Wellenmechanik, daß sich durch den Störungs-Formalismus bei der Integration der Gl. (8) die den ω_{jk} proportionalen Differenzen $W_k - W_j$

[1]) Bei Benutzung „rationeller" Einheiten. In den üblichen „konventionellen" Einheiten wäre $\mathfrak{P}$ durch $4\pi\,\mathfrak{P}$ zu ersetzen und daher auch im Zähler von (20) ein Faktor 4π hinzuzufügen.

an Stelle des in (8) ursprünglich vorkommenden, dem ω_k proportionalen W_k automatisch einstellen. Daß experimentell nur die Übergangsfrequenzen ω_{jk} für die Dispersionsformel maßgebend sein können, bedarf keines Hinweises angesichts des Charakters sämtlicher Messungen über anomale Dispersion.

C. Diskussion der Dispersionsformel. Oszillatorstärken f und Summensätze

Gl. (22) enthält eine Verfeinerung der klassischen Dispersionsformel, die von Kramers[1]) herrührt. Von Hause aus interessierte man sich, den Bedingungen des Experiments entsprechend, nur für den Grundzustand des schwingenden Gebildes (Molekuls oder Atoms); in die Dispersionsformel gehen dann nur die von diesem Grundzustand aus möglichen Absorptions-Frequenzen ein (bei den Alkali-Atomen die der Hauptserie). Demgegenüber betrachtete Kramers das schwingende Gebilde in einem beliebigen angeregten Zustande vom Eigenwert W_k und begründete korrespondenzmäßig die Vorstellung, daß dann auch alle Emissionsfrequenzen in der Dispersionsformel berücksichtigt werden müssen, die vom Zustande W_k aus möglich sind, also auch alle Differenzen $W_k - W_j$, fur die $W_j < W_k$ ist. Die wellenmechanische Behandlung bestätigt diesen Gesichtspunkt: Wie wir bei Gl. (11) betont haben, zwingt die Störungs-Rechnung zur Berucksichtigung aller Zustände, derjenigen mit $W_j < W_k$ ebenso wie derjenigen mit $W_j > W_k$.

Wir betrachten jetzt den Zähler der Dispersionsformel näher. Er bedeutet in der klassischen Elektronentheorie die Anzahl der Dispersions-Elektronen, die (pro Molekül oder Atom) an der betreffenden Eigenschwingung beteiligt sind, oder, allgemeiner gesprochen, da diese Anzahl quantentheoretisch keine ganze Zahl zu sein braucht, die betreffende „Oszillatoren-Stärke". Wir haben sie in (22), wie üblich, mit f bezeichnet. Der Faktor $|\mathfrak{r}_{jk}|^2$ in f bringt es mit sich, daß nur solche Eigenwerte W_j und zugehörige Frequenzen ω_{jk} in der Dispersionsformel auftreten, die mit dem ursprünglichen Eigenwerte W_k kombinieren können. Beispiel: Bei den Alkalien im Grundzustande S machen sich nur die Hauptserien-Linien (SP) in der Dispersionsformel geltend, nicht die verbotenen Übergänge (SD), (SF), welche der Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl widersprechen. Wir haben ja in (II. 5. 2) diese Auswahlregel gerade dadurch abgeleitet, daß wir zeigten: für diese Übergänge wird wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen $x_{jk} = y_{jk} = z_{jk} = 0$. Außer $|\mathfrak{r}_{jk}|^2$ kommt

[1]) H. A. Kramers, Nature, Mai und August 1924; Kramers und Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 684 (1925).

in f der Faktor ω_{jk} vor, welcher nach (13) positiv und negativ sein kann. Wir sehen daraus: die Oszillatoren-Stärke f ist für die Kramersschen Zusatzglieder, welche den Emissions-Frequenzen $W_j < W_k$ entsprechen, negativ, während sie fur die gewöhnlichen Glieder, die den Absorptions-Frequenzen $W_j > W_k$ entsprechen, positiv ist. Für letztere schreiben wir $f = f_a$, für erstere, um der Bezeichnung „Oszillatoren-Stärke" besser gerecht zu werden, $f = -f_e$. Unsere Dispersionsformel (22) geht dann über in

$$(23) \qquad n^2 - 1 = \frac{c^2 N}{m} \left\{ \sum_{j > k} \frac{f_a}{\omega_{jk}^2 - \omega^2} - \sum_{j < k} \frac{f_e}{\omega_{jk}^2 - \omega^2} \right\}.$$

Die Bezeichnung $j \gtrless k$ steht dabei ersichtlich fur $W_j \gtrless W_k$.

Entsprechend der Formel (23) heißen die Kramersschen Glieder auch „negative Dispersionsglieder", trotzdem in Wirklichkeit ihr Vorzeichen auch von demjenigen des Nenners abhangt und sich gegebenenfalls umkehrt, wenn die einfallende Frequenz ω eine Stelle anomaler Dispersion, d. h. ein ω_{jk} uberschreitet.

Die Oszillatorenstärken f genugen dem Summensatz

$$(24) \qquad \sum_j f_{jk} = 1,$$

der gleichzeitig von Thomas[1]) und Reiche einerseits, von Kuhn[2]) andererseits entdeckt und damals korrespondenzmäßig bewiesen wurde. Wellenmechanisch beruht er, ebenso wie andere Satze dieser Art, auf der Vollständigkeit des Systems der Eigenfunktionen ψ_j, nach denen wir die Störung entwickelt haben.

Wir beweisen noch mehr als (24), indem wir zeigen, daß fur eine beliebige Koordinate q gilt:

$$(24\text{a}) \qquad \sum_{(j)} \frac{2m}{h} \omega_{jk} |q_{jk}|^2 = 1.$$

Hierfür schreiben wir unter Verwendung der für eine beliebige Koordinate q verallgemeinerten Gl. (14):

$$(24\text{b}) \qquad -\sum_{(j)} 2 A_{jk} q_{kj} = 1.$$

Auch die Definitionsgleichungen (9), (9a) sind entsprechend zu verallgemeinern:

$$(25) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \psi_k}{\partial q} &= \sum_j A_{jk} \psi_j, \\ A_{jk} &= \int \psi_j^* \frac{\partial \psi_k}{\partial q} d\tau. \end{aligned} \right.$$

---

[1]) W. Thomas, Naturwiss. **13**, 627 (1925); F. Reiche und W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. **34**, 510 (1925).

[2]) W. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **33**, 408 (1925).

Wir ergänzen dies durch die Entwicklung der konjugierten Funktion

$$\frac{\partial \psi_k^*}{\partial q} = \sum_j A_{jk}^* \psi_j^*. \tag{26}$$

Andererseits sind die q_{jk} die in Fourierscher Weise berechneten Entwicklungs-Koeffizienten der Funktion

$$q \psi_k = \sum_j q_{jk} \psi_j. \tag{27}$$

Daraus entsteht durch Übergang zum Konjugierten bei Berücksichtigung von (14a) und abgeänderter Bezeichnung des Summationsindex

$$q \psi_k^* = \sum_i q_{ki} \psi_i^*. \tag{28}$$

Wir multiplizieren (25) mit (28) und integrieren. Es entsteht

$$\int \frac{\partial \psi_k}{\partial q} q \psi_k^* d\tau = \int \sum_j A_{jk} \psi_j \sum_i q_{ki} \psi_i^* d\tau = \sum A_{jk} q_{kj}, \tag{29}$$

letzteres wegen Orthogonalität und Normierung der ψ. Ebenso ergibt sich durch Multiplikation von (26) und (27) mit Rücksicht auf (14a)

$$\int \frac{\partial \psi_k^*}{\partial q} q \psi_k d\tau = \sum A_{jk}^* q_{jk} = \sum A_{jk}^* q_{kj}^*. \tag{30}$$

Aus Gl. (14) und (14a) schließt man leicht, daß $A_{jk} y_{kj}$ reell ist. Dasselbe gilt für eine beliebige Richtung q. Man hat also

$$A_{jk} q_{kj} = A_{jk}^* q_{kj}^*.$$

Addiert man also (29) und (30), so entsteht rechter Hand

$$2 \sum A_{jk} q_{kj} \tag{31}$$

und linker Hand

$$\int q \frac{\partial}{\partial q} (\psi_k^* \psi_k) d\tau = -\int |\psi_k|^2 d\tau = -1. \tag{32}$$

Der Vergleich von (32) mit (31) liefert jetzt Gl. (24b), w. z. b. w.

Der Summensatz, den wir eben bewiesen haben, bezieht sich auf ein Ein-Elektronen-System. Beim n-Elektronen-System tritt in (24) n an die Stelle von 1, entsprechend dem Umstande, daß sich das elektrische Moment des schwingenden Gebildes additiv aus den Momenten der einzelnen Elektronen zusammensetzt.

Wir vergleichen unser Resultat mit der klassischen Dispersionstheorie. Dort wird bei einem mitschwingenden Elektron die zu (22) analoge Dispersionsformel eingliedrig (Wegfall des Summenzeichens, eine Eigenschwingung im Nenner); im Zähler steht dann die Elektronenzahl

$n = 1$. Diese Elektronenzahl verteilt sich wellenmechanisch auf die unendlich vielen Glieder von (22), wobei neben dem diskreten natürlich auch das kontinuierliche Spektrum der Eigenschwingungen zu berücksichtigen ist. Bei n mitschwingenden Elektronen besteht die klassische Dispersionsformel aus n (in ihren Eigenfrequenzen verschiedenen oder auch teilweise zusammenfallenden) Gliedern: dem entspricht wellenmechanisch die unendliche Summe (22) mit

$$\sum f = n. \tag{33}$$

Während wir bisher das Potentialfeld V beliebig annahmen, müssen wir für die folgende Verfeinerung des Summensatzes[1]) ein zentralsymmetrisches Potentialfeld voraussetzen, wobei wir also nicht mehr an Moleküle, sondern an Atome als dispergierendes Mittel denken. Wir haben dann für den Anfangszustand

$$\psi_k = N_{l\,m} R_{n\,l} P_l^m (\cos\vartheta)\, e^{i\,m\,\varphi}, \quad k = (n,\, l,\, m) \tag{34}$$

und für die Störungszustände

$$\psi_j = N_{l'm'} R_{n'l'} P_{l'}^{m'} (\cos\vartheta)\, e^{i\,m'\varphi}, \quad j = (n',\, l',\, m'). \tag{35}$$

$N_{l\,m}$ und $N_{l'm'}$ sind die Normierungsfaktoren des betreffenden Winkelbestandteils, die radialen Bestandteile R in (34) und (35) denken wir für sich auf 1 normiert. Nach Kap. I, § 9, Gln. (22), (23), (30) ist

$$\frac{1}{N_{l\,m}^2} = \frac{4\pi}{2\,l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \tag{35a}$$

Da es im Atomfeld keine ausgezeichnete Richtung gibt, können wir mit einem raumfesten Koordinatensystem rechnen.

Wir legen die Polarachse $\vartheta = 0$ in die Polarisations-Richtung (= Achse des induzierten elektrischen Momentes) und nennen diese Richtung jetzt z (früher y). Dann heißt die m-Auswahlregel für das Matrixelement $z_{j\,k}$ $m' = m$. Es gilt aber auch die l-Auswahlregel $l' \rightleftarrows l \pm 1$, der zufolge alle $z_{j\,k}$ und daher auch alle Summenglieder von (24a) verschwinden, welche dieser letzteren Regel widersprechen. Die Summe zerfällt also in zwei Teilsummen mit

$$l' = l + 1 \quad \text{und} \quad l' = l - 1. \tag{36}$$

In der ersteren wird über n' summiert bei festgehaltenem $m' = m$ und $l' = l + 1$, in der zweiten ebenfalls über n' bei festgehaltenem $m' = m$ und $l' = l - 1$; die Quantenzahlen n, l, m des k-Zustandes bleiben selbstverständlich in beiden Summen fest.

[1]) E. Wigner, Phys. Zeitschr. **32**, 450 (1931); J. S. Kirkwood, ebenda **33**, 521 (1932); H. A. Kramers, C. C. Jonker und T. Koopman, Zeitschr. f. Phys. **80**, 178 (1933).

Diese Teilsummen lassen sich einzeln auswerten. Es bilden nämlich nicht nur die ψ_j ein dreidimensionales vollständiges Orthogonalsystem, sondern auch die radialen Bestandteile $R_{n'l'}$ der ψ_j bei variablem n' und festem l' ein eindimensionales. Diese Aussage ist gleichbedeutend damit, daß sich jede willkurliche Funktion $\varrho(r)$ nach den $R_{n'l'}$ in Fourierscher Weise entwickeln läßt:

$$(37) \qquad \varrho(r) = \sum_{n'} C_{n'} R_{n'l'}, \quad C_{n'} = \int \varrho(r) R_{n'l'} r^2 dr;$$

der Ausdruck fur $C_{n'}$ folgt aus der Orthogonalitäts-Bedingung (II. 2. 10) fur die R; die in (II. 2. 11) verlangte Normierung ist bei unseren R nach Voraussetzung bereits durchgefuhrt.

Zur Vorbereitung wollen wir statt des „f-Summensatzes" einen einfacheren „q-Summensatz" behandeln. Wahrend es sich bei dem f-Summensatz um die Summe der Produkte „Frequenz mal Quadrat eines Matrix-Elementes", vgl. (24a), handelt, bilden wir beim q-Summensatz die bloße Quadratsumme eines Matrix-Elementes, also (nach unserer Identifizierung der q-Richtung mit der in den Eigenfunktionen ausgezeichneten z-Richtung):

$$(38) \qquad J = \sum_j |z_{jk}|^2.$$

Um diese Summe auszurechnen, multiplizieren wir (27) mit (28), setzen $q = z$ und integrieren nach $d\tau$:

$$\int z^2 \psi_k \psi_k^* \, d\tau = \int \sum_j z_{jk} \psi_j \sum_i z_{ki} \psi_i^* \, d\tau = \sum_j z_{jk} z_{kj} = \sum_j |z_{jk}|^2.$$

Das erste Glied dieser Gleichung ist der wellenmechanische Mittelwert von z^2 im Anfangszustande k oder, anders ausgedruckt, das Matrixelement von z^2 für die Indizes k, k, das wir mit $(z^2)_{kk}$ bezeichnen konnen. Hiernach schreibt sich der q-Summensatz, zunächst in nicht aufgespaltener Form,

$$(39) \qquad J = (z^2)_{kk}.$$

Hier ist die rechte Seite nach (34)

$$(40) \qquad (z^2)_{kk} = 2\pi N_{lm}^2 \int r^2 |R_{nl}|^2 r^2 dr \int (\cos\vartheta \, P_l^m)^2 \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Das Winkel-Integral dieses Ausdrucks liefert nach Gl. (15a) in Zusatz 6

$$(40\text{a}) \qquad \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \left\{ \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)} \right\}.$$

Der Faktor vor der { } vereinigt sich mit dem Faktor $2\pi N_{lm}^2$ auf der rechten Seite von (40) zu 1. Andererseits ist das Integral nach r in (40) gleich $(r^2)_{kk}$, d. h. gleich dem wellenmechanischen Mittelwert von r^2 im Anfangszustande. Nach (39) und (40) wird also:

$$(41) \qquad J = (r^2)_{kk} \left\{ \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)} \right\}.$$

Wir behaupten, daß wir hier bereits den q-Summensatz in aufgespaltener Form vor uns haben, sofern wir nur statt (41) schreiben:

$$J = J_{l \to l+1} + J_{l \to l-1}, \tag{42}$$

$$J_{l \to l+1} = (r^2)_{kk} \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \tag{42a}$$

und entsprechend bei Vertauschung von l mit $l-1$

$$J_{l-1 \to l} = J_{l \to l-1} = (r^2)_{kk} \frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}. \tag{42b}$$

Die erste dieser Teilsummen entspricht den Übergangen $k = (n, l, m) \to j = (n', l+1, m)$, die zweite den Übergangen $k = (n, l, m) \to j = (n', l-1, m)$; alle anderen Übergänge gehoren, wie wir wissen, zu verschwindenden z_{jk} und bleiben daher außer Betracht.

Zum Beweise von (42a) gehen wir aus von der Darstellung (35) fur ψ_j mit $j = (n', l+1, m)$ und erhalten daraus

$$\psi_j^* = N_{l+1,-m} R_{n', l+1} P_{l+1}^m e^{-im\varphi}. \tag{43}$$

(Übergang zum Konjugierten bewirkt im Normierungsfaktor Übergang von m zu $-m$). Daraus folgt

$$z_{jk} = \int \psi_j^* z \psi_k \, d\tau \tag{43a}$$

$$= 2\pi N_{l,m} N_{l+1,-m} \cdot \int r R_{n,l} R_{n',l+1} r^2 \, dr \int \cos\vartheta \, P_l^m P_{l+1}^m \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Das Winkel-Integral entnehmen wir aus Gl. (15b) in Zusatz 6 und erhalten:

$$z_{jk} = \frac{N_{l+1,-m}}{N_l} \frac{l+m+1}{2l+3} \int r R_{n,l} R_{n',l+1} r^2 \, dr. \tag{43b}$$

Hiermit bilden wir die nach n' fortschreitende Summe (l festgehalten, $\bar r$ zum Unterschiede von der Integrationsvariablen r geschrieben):

$$\sum_{n'} z_{jk} R_{n',l+1}(\bar r) = L \sum_{n'} \int r R_{n,l} R_{n',l+1} r^2 \, dr \cdot R_{n',l+1}(\bar r). \tag{44}$$

Der von n' unabhängige Faktor L hat ersichtlich die Bedeutung:

$$L = \frac{N_{l+1,-m}}{N_l} \frac{l+m+1}{2l+3}. \tag{44a}$$

Die Summe rechts in (44) läßt sich nach (37) ausfuhren und liefert $\bar r R_{n,l}(\bar r)$. Man erhält also aus (44), wenn man wieder r statt $\bar r$ schreibt:

$$\sum_{n'} z_{jk} R_{n',l+1}(r) = L r R_{n,l}(r). \tag{45}$$

Wir multiplizieren mit dem Konjugierten und integrieren beiderseits nach $r^2 dr$. Dabei entsteht wegen Orthogonalität und Normierung der $R_{n',l+1}$ linker Hand:

$$\sum |z_{jk}|^2 = J_{l \to l+1}. \tag{45a}$$

Rechter Hand haben wir:

$$L^2 \int r^2 \, |R_{n,\,l}|^2 \, r^2 \, d\, r = L^2 \, (r^2)_{k\,k}, \tag{45b}$$

wie in (41). Es ist aber nach (44a) und (35a)

$$L^2 = \frac{2\,l+3}{2\,l+1} \frac{(l-m+1)!\;(l+m)!}{(l+m+1)!\;(l-m)!} \frac{(l+m+1)^2}{(2\,l+3)^2} = \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2\,l+1)(2\,l+3)}. \tag{45c}$$

Aus (45a, b, c) folgt nun unmittelbar die zu beweisende Gl. (42a).

Die Gl. (42b) bedarf keines besonderen Beweises, da sie, wie oben bemerkt, aus (42a) durch Vertauschung von l mit $l-1$ hervorgeht.

In den Gln. (42a, b) haben wir angenommen, daß die durch m unterschiedenen Übergange gesondert beobachtet werden konnen. Das ist nur der Fall bei Anwesenheit eines Magnetfeldes. Andernfalls wird man uber alle m von $-l$ bis $+l$ mitteln, wodurch sich jene Formeln vereinfachen. Man erhalt mit Rucksicht auf (I. 9. 39):

$$\left\{\begin{aligned} \bar{J}_{l \to l+1} &= \frac{1}{3} \frac{l+1}{2\,l+1}, \\ \bar{J}_{l \to l-1} &= \frac{1}{3} \frac{l}{2\,l+1}, \end{aligned}\right. \tag{46}$$

in Übereinstimmung mit Kirkwood, l. c.

Durch die Mittelung fallt ubrigens auch die Auszeichnung der z-Richtung weg. Wahrend (42a), (42b) ausdrucklich fur die z-Matrix-Elemente galten, sind die gemittelten Beziehungen (46) auch dann gultig, wenn z in (38) durch eine beliebige Koordinate q ersetzt wird.

Jetzt ubertragen wir diese Aufspaltung des q-Summensatzes auf den f-Summensatz (24b), wobei wir uns zunächst wieder auf den Fall $q = z$ beschränken. Wie man leicht nachpruft, gilt mit $z = r \cos \vartheta$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin^2 \vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \cos \vartheta}$$

also nach (34)

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial z} = N_{l\,m} \left(\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin^2 \vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \cos \vartheta} \right) R_{n\,l} \, P_l^m \, e^{i\,m\,\varphi}.$$

Indem wir die erste Teilsumme mit $l' = l+1$ ins Auge fassen und (43) benutzen, bilden wir nach (25):

$$A_{j\,k} = 2\,\pi \, N_{l,\,m} \, N_{l+1,\,-m} \, (\mathrm{I} + \mathrm{II}).$$

$$\mathrm{I} = \int \frac{d\,R_{n\,l}}{d\,r} R_{n',\,l+1} \, r^2 \, d\,r \int \cos \vartheta \, P_l^m \, P_{l+1}^m \sin \vartheta \, d\,\vartheta.$$

$$\mathrm{II} = \int \frac{1}{r} R_{n\,l} \, R_{n',\,l+1} \, r^2 \, d\,r \int \sin^2 \vartheta \frac{\partial P_l^m}{\partial \cos \vartheta} P_{l+1}^m \sin \vartheta \, d\,\vartheta.$$

Die Winkel-Integrale in I und II entnehmen wir aus Zusatz 6, Gl. (15b) und (15c) und erhalten im ganzen mit der Abkürzung (44a)

$$A_{jk} = L\left(\int \frac{d R_{nl}}{d r} R_{n', l+1} r^2 d r - l \int \frac{R_{nl}}{r} R_{n', l+1} r^2 d r\right).$$

Wir bilden, indem wir uns auf (37) stutzen, ähnlich wie in (45),

$$\sum_{n'} A_{jk} R_{n', l+1} = L\left(\frac{d R_{nl}}{d r} - \frac{l}{r} R_{nl}\right).$$

Dies multiplizieren wir mit dem Konjugierten von (45) und integrieren das Produkt nach $r^2 d r$. Links ergibt sich

$$\sum A_{jk} z_{kj}. \tag{47}$$

Rechts haben wir

$$L^2\left(\int \frac{d R_{nl}}{d r} R^*_{nl} r^3 d r - l \int |R_{nl}|^2 r^2 d r\right). \tag{47a}$$

Das letzte Integral ist 1 wegen der Normierung von R; das erste läßt sich, weil reell, umformen in

$$\frac{1}{2}\int \frac{d}{d r} |R_{nl}|^2 r^3 d r = -\frac{3}{2}\int |R_{nl}|^2 r^2 d r = -\frac{3}{2}.$$

Somit geht (47a) uber in

$$-\frac{1}{2} L^2 (2l + 3) = -\frac{1}{2} \frac{(l+1)^2 - m^2}{2l+1}, \tag{47b}$$

letzteres wegen (45c). Der Vergleich von (47) mit (47b) liefert den aufgespaltenen f-Summensatz in der Form

$$-\sum_{l'=l+1}^{(q)} 2 A_{jk} z_{kj} = \frac{(l+1)^2 - m^2}{2l+1}. \tag{47c}$$

Die zweite Summe (36) brauchen wir nicht neu zu rechnen, da sie sich aus (47c) und dem nicht aufgespaltenen Summensatz (21b) ergibt:

$$-\sum_{l'=l-1}^{(q)} 2 A_{jk} z_{kj} = 1 - \frac{(l+1)^2 - m^2}{2l+1} = \frac{m^2 - l^2}{2l+1}. \tag{47d}$$

Durch Mittelung über m folgen noch wie beim q-Summensatz die fur die Beobachtung ohne Magnetfeld maßgebenden f-Summen:

$$\frac{l+1}{3}\,\frac{2l+3}{2l+1} \quad \text{bzw.} \quad -\frac{l}{3}\,\frac{2l-1}{2l+1}, \tag{47e}$$

die wieder fur eine beliebige Koordinatenrichtung q gelten. Das negative Vorzeichen in der letzten Formel weist auf die negativen Dispersions-Terme, S. 367, hin. Die Teilsummen (47e) stimmen mit Wigner, l. c., uberein.

D. Rayleigh- und Raman-Streuung

Wir gehen auf den unter A eingenommenen Standpunkt zurück, indem wir das elektrische Moment eines von der Lichtwelle gestörten Moleküls schärfer ins Auge fassen. Dabei wollen wir unterscheiden zwischen den Momenten der Zustände und denen der Übergänge. Die Zustandsmomente sind im Falle des ungestörten Moleküls zeit-unabhängig, d. h. die Zustände sind strahlungslos; nur den Übergängen kommt eine Ausstrahlung zu, deren Frequenz durch die Bohrsche Bedingung gegeben ist. Beim gestörten Molekül hingegen strahlen auch die Zustände; die Strahlungs-Frequenz ist dieselbe wie die des einfallenden Lichtes, wie aus Gl. (18) ersichtlich. Diese Strahlung ist die normale oder Rayleighsche Streustrahlung. Im Gegensatz hierzu strahlen die Übergänge in einer veränderten Frequenz. Wir sprechen von der modifizierten oder Ramanschen Streustrahlung, von der im folgenden die Rede sein soll. Es handelt sich um eine inkohärente Streuung, da wegen der Verschiedenheit der Frequenz von einfallender und gestreuter Strahlung keine Phasenzusammenhänge zwischen ihnen bestehen können.

u_k und u_l seien zwei ungestörte Zustände des Systems (Atoms oder Moleküls), die zugehörigen durch die auffallenden Lichtwellen gestörten Zustände seien u und v. u ist durch (11) gegeben, v entsteht daraus durch Ersetzung von k durch l. Wir bilden die gemischte Dichte $u^* v$ und erhalten, wenn wir wie in (16) Glieder zweiter Ordnung des Störungsparameters b vernachlässigen:

$$u^* v = \left\{ \psi_k^* \psi_l + \frac{b}{2} \left(e^{2\pi i \nu t} \sum{}^{+} + e^{-2\pi i \nu t} \sum{}^{-} \right) \right\} \cdot e^{-2\pi i \nu_{lk} t}, \tag{48}$$

$$\sum{}^{\pm} = \sum_{(j)} \left(\nu_{jl} \frac{y_{jl} \psi_j \psi_k^*}{\nu_{jl} \pm \nu} - \nu_{jk} \frac{y_{jk}^* \psi_j^* \psi_l}{\nu_{jk} \mp \nu} \right). \tag{48a}$$

Das Moment dieser Dichte wird

$$\left\{ \begin{aligned} M_{kl} &= e \int q\, u^* v \, d\tau \\ &= e\, q_{kl}\, e^{-2\pi i \nu_{lk} t} + \frac{e\, b}{2} \left\{ Q_{kl}^{+} e^{2\pi i (\nu - \nu_{lk}) t} + Q_{kl}^{-} e^{-2\pi i (\nu + \nu_{lk}) t} \right\}, \end{aligned} \right. \tag{49}$$

$$Q_{kl}^{\pm} = \sum_{(j)} \left(\nu_{jl} \frac{y_{jl}\, q_{kj}}{\nu_{jl} \pm \nu} - \nu_{jk} \frac{y_{kj}\, q_{jl}}{\nu_{jk} \mp \nu} \right). \tag{49a}$$

Aus (49), (49a) können Frequenzen, Intensitäten und Auswahlregeln der inkohärenten Streustrahlung **entnommen werden.**

1. Streufrequenzen

Um unsere Vorstellungen genauer festzulegen, nehmen wir von jetzt ab an, daß u_k der Grundzustand und u_l ein angeregter Zustand des ungestörten Molekuls sei, entsprechendes gilt dann fur die gestörten Zustände u und v. ν_{lk} ist positiv. Aus (49) lesen wir ab, daß außer ν_{lk}, der Frequenz des spontanen Überganges $l \to k$, die uns hier nicht interessiert, die beiden Frequenzen

$$\nu - \nu_{lk} \quad \text{und} \quad \nu + \nu_{lk} \tag{50}$$

auftreten. (Wir haben $\nu - \nu_{lk}$, nicht $\nu_{lk} - \nu$ geschrieben, da in allen wirklichen Fällen $\nu > \nu_{lk}$ gilt). Die Moglichkeit einer inkoharenten Streuung in diesen Frequenzen ist von Smekal[1]) schon vor der Wellenmechanik gefordert worden, auf Grund der folgenden Figuren und Formeln.

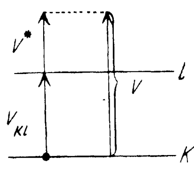


Fig. 23a. Das Atom befindet sich im Grundzustand k. Die auffallende Frequenz ν ruft gleichzeitig Anregung des Atoms (Übergang $k \to l$) und Ausstrahlung in der verminderten Frequenz $\nu^* = \nu - \nu_{lk} < \nu$ hervor; dabei ist $h\nu_{lk} = W_l - W_k$.

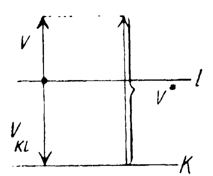


Fig. 23b. Das Atom befindet sich im angeregten Zustand l. Unter dem Einfluß der auffallenden Frequenz ν geht es in den energetisch tieferen Zustand k uber und strahlt die erhöhte Frequenz $\nu^* = \nu + \nu_{lk} > \nu$ aus; dabei ist wieder $h\nu_{lk} = W_l - W_k$.

Der experimentelle Nachweis dieser „Smekalschen Sprunge" ist (ohne vorherige Kenntnis der Smekalschen Arbeit) bekanntlich C. V. Raman[2]) und K. S. Krishnan gelungen. Sie beobachteten bei der Zerstreuung von Licht in reinen Flussigkeiten und Gasen[3]) außer dem gewöhnlichen Streulicht gleicher Frequenz auch Streustrahlung von niedrigerer Frequenz als der des einfallenden Strahles, entsprechend Fig. 23a, in einzelnen Fällen auch solche von höherer Frequenz, entsprechend Fig. 23b. Es ist von vornherein einleuchtend, daß der in Fig. 23b dargestellte Vorgang

[1]) A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873 (1923).

[2]) Indian Journ. of Physics **2**, Marz 1928; vgl. auch Nature **121**, 501 und **122**, 12 (1928).

[3]) An Kristallen wurde dasselbe Phänomen, unabhängig von der Entdeckung der indischen Forscher, durch G. Landsberg und L. Mandelstam, Naturwiss. **16**, 557 (1928) beobachtet.

schwächer sein wird als der in Fig. 23a dargestellte, weil er ein höher angeregtes Atom voraussetzt als der Vorgang in 23a. Dies stimmt überein mit dem Befunde der indischen Forscher. Wir nennen die Übergänge vom Typus der Fig. 23a Stokessche, die vom Typus 23b Anti-Stokessche.

Die Ramansche Entdeckung ist das optische Analogon des Compton-Effektes, wie aus unserer Darstellung dieses Effektes in Kap. VIII hervorgehen wird. Schon durch diese Parallele wird die fundamentale Bedeutung des „Raman-Effektes" gekennzeichnet. Sie erhellt ferner aus der an Raman anschließenden, fast unübersehbaren Literatur, in der aus den Raman-Verschiebungen ν_{lk} auf die ultraroten Schwingungs-Frequenzen des jeweils untersuchten Moleküls (z. B. Benzol, Toluol, Wasser) geschlossen wird.

2. Auswahlregeln

Maßgebend für die Streuintensitäten sind die Q^{+}_{kl} in (49a). Hier sind y und q bzw. die Polarisations-Richtungen der einfallenden Lichtwelle und der gerade beobachteten Streuwelle.

Wir betrachten zunächst die Zähler der Ausdrücke Q'_{kl}. In diesen treten Produkte zweier Matrix-Elemente auf. Es ist auf diese Weise ein Zusammenhang hergestellt zwischen den Raman-Intensitäten und den Intensitäten der gewöhnlichen Übergänge, die durch ein Matrixelement bestimmt sind. Dieser Zusammenhang führt uns auf die Auswahlregeln des Raman-Effektes.

Die ursprüngliche Meinung beim Raman-Effekt war, daß die Raman-Verschiebungen ν_{lk} mit den im Infraroten gelegenen und daher schwer zugänglichen Eigenschwingungen der Moleküle übereinstimmen und diese in der sichtbaren Skala auf bequem meßbare Weise widerspiegeln sollten. Dem widersprechen strenggenommen die Auswahlregeln: Wenn die Schwingung ν_{lk} in Absorption oder Emission als Dipolschwingung möglich ist, sollte sie als Raman-Verschiebung verboten sein und umgekehrt. Oder anders ausgedrückt: Die q_{kl} und Q_{kl} können strenggenommen nicht beide gleichzeitig von Null verschieden sein.

Um dies einzusehen, wollen wir das einfachste Schema der Auswahlregel, wie sie für den harmonischen Oszillator gilt, nämlich nur Sprünge um ± 1, zugrunde legen. Dann muß, damit q_{kj} von Null verschieden ist,

$$j = \begin{cases} k+1, \\ k-1 \end{cases} \tag{51}$$

und, damit auch y_{jl} nicht verschwindet,

$$l = \begin{cases} k+2, \\ k, \\ k-2 \end{cases} \tag{51a}$$

sein. Für diese drei l-Werte verschwindet aber q_{lk} nach der Oszillator-Auswahlregel. D. h. die als Raman-Verschiebung erlaubte Schwingung ν_{lk} ist als Emissions- oder Absorptions-Linie verboten. Ist umgekehrt ν_{lk} z. B. als Absorptionslinie erlaubt, also $l = k \pm 1$, so gibt es kein drittes Niveau j, das gleichzeitig mit k und l kombinieren könnte; ν_{lk} kann also nicht als Raman-Verschiebung auftreten.

Wenn die Auswahlregel wie beim unharmonischen Oszillator nicht scharf gilt und daher auch spontane Übergänge um $\pm 2, \ldots$, wenn auch mit geringerer Intensität auftreten, so gilt auch die Alternative — entweder Raman-Verschiebung oder Absorption — nicht scharf. Dieser sekundäre Umstand ermöglichte es Raman und Krishnan, in ihren ersten Aufnahmen den allgemeinen Zusammenhang zwischen Raman-Verschiebung und infraroter Absorption zu erkennen (Benzol, Toluol usw.). Unsere scharfe Auswahlregel kommt dann immer noch in den Intensitäts-Verhältnissen zum Ausdruck: Starke Absorptionslinien entsprechen schwachen Raman-Linien und umgekehrt.

Allgemein heißt die Regel für die Möglichkeit einer Raman-Verschiebung ν_{lk}, daß es ein oder mehrere mit k und l kombinationsfähige Niveaus j geben müsse.

Der Raman-Effekt für die Rotations-Frequenzen der Gase H_2, N_2, O_2 ist in klassischen Arbeiten von Rasetti[1]) untersucht. Die aufeinanderfolgenden Raman-Linien haben einen doppelt so großen Abstand wie die aufeinanderfolgenden Linien der Rotationsbanden in Übereinstimmung mit den Gl. (51a). Aus der Lage dieser Linien zur anregenden Linie (Hg 2537) ergeben sich fundamentale Schlüsse über den Kernspin der betreffenden Atome (bei N Kernspin 1!).

Auf die quantitativen Fragen über Intensität und Polarisation der Raman-Linien, die an die Gln. (49) anzuknüpfen hatten, können wir nicht eingehen, da sie uns zu tief in die Symmetrie-Verhältnisse der Molekulstruktur führen würden. Wir verweisen dieserhalb auf den vorzüglichen Bericht von Placzek[2]), ferner zur allgemeinen Orientierung über Probleme und Ergebnisse der Raman-Forschung auf die Monographie von K. W. F. Kohlrausch[3]).

---

[1]) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367 (1929); Nat. Acad. Amer. **15**, 515 (1929); Zeitschr. f. Phys. **61**, 398 (1930); Nature 1929, Nov. 23.

[2]) G. Placzek in Handbuch der Radiologie, 2. Aufl., Bd. VI, 2, Leipzig 1934.

[3]) Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Jul. Springer, Bd. I 1931; Bd. II, 1938.

§ 4

Diracs nicht-stationäre Störungstheorie

Während wir bisher die Störung als Dauerzustand behandelt und als von jeher bestehend angenommen haben, wollen wir jetzt das Einsetzen der Störung studieren. Die betreffende Methode verdankt man Dirac[1]; sie heißt auch, aus Gründen, die sogleich hervortreten werden, Methode der Variation der Konstanten.

$t = 0$ sei der Zeitpunkt, in dem die Störung einsetzt. Für $t < 0$ laute die Wellengleichung [zeitabhängige Erweiterung von Gl. (1. 1) dieses Kapitels]:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + H\right) u = 0 \tag{1}$$

und werde integriert durch das vollständige System der auf 1 normierten und orthogonalisierten Eigenfunktionen $u_k, \ldots$ und der Eigenwerte $W_k, \ldots$

$$u_k = \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar} W_k t}, \tag{2}$$

zu denen auch der ursprüngliche Zustand des Systems gehören möge.

Für $t > 0$ heiße die Wellengleichung

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + H + H_s\right) u = 0. \tag{3}$$

Der Störungs-Operator H_s habe die Form:

$$H_s = V_s - \frac{e\hbar}{i c m} (\mathfrak{A}_s \operatorname{grad}), \tag{3a}$$

V_s = Störungspotential elektrischen Ursprungs, $\mathfrak{A}_s$ = Vektorpotential magnetischen Ursprungs; wegen der Faktoren bei ($\mathfrak{A}_s$ grad) vergleiche man etwa den letzten Ausdruck auf S. 42. Im allgemeinen wird sowohl V_s wie $\mathfrak{A}_s$ von t abhängen. Die Integration durch stationäre Eigenfunktionen nach Art von (2) ist dann unmöglich. Wohl aber können wir wegen der Vollständigkeit der u_k die gesuchte Lösung von (3) in der folgenden Form entwickeln:

$$u = \sum a_k u_k + \cdots, \tag{4}$$

wo wir durch ... das hinzuzufügende Integral, genommen über die kontinuierlichen Eigenwerte, andeuten. Wir denken uns die Entwicklung (4) für verschiedene Zeitpunkte vorgenommen. Dabei fallen die a_k je nach dem Werte von t verschieden aus. Die a_k sind also Funktionen der Zeit, aber

[1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661 (1926).

„langsam veränderliche Funktionen", verglichen mit den in den u_k enthaltenen schnell veränderlichen Exponentialfaktoren. Die Abhängigkeit der a_k von t entnehmen wir aus der Differentialgleichung (3). Einsetzen von (4) in (3) liefert:

$$\frac{\hbar}{i}\left(\sum \frac{d a_k}{d t} u_k + \sum a_k \frac{\partial u_k}{\partial t}\right) + \sum a_k H u_k + \sum a_k H_s u_k = 0.$$

Hier zerstoren sich die beiden mittleren Glieder wegen (1) und es bleibt:

$$\frac{\hbar}{i} \sum \frac{d a_k}{d t} u_k + \sum a_k H_s u_k = 0. \tag{5}$$

Wir multiplizieren diese Gleichung mit u_j^*, unter j irgendeinen festen Index verstanden, und integrieren uber $d\tau$. Dabei entsteht

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d a_j}{d t} = \sum a_k A_{jk}, \qquad A_{jk} = \int u_j^* H_s u_k \, d\tau. \tag{6}$$

Diese Gleichung bestimmt für jede Zeit t zu den jeweils geltenden Werten der a ihre zeitliche Änderung und zeigt daher diejenige „Variation der Konstanten" an, die im Ansatz (4) der durch (3) geforderten Zeit-Abhängigkeit entspricht.

Damit der Ansatz (4) wellenmechanisch brauchbar ist, muß u auf 1 normiert werden. Es muß also sein:

$$\int u^* u \, d\tau = \int \sum_{k,j} a_k^* a_j u_k^* u_j \, d\tau = 1,$$

also, wegen Normierung und Orthogonalität der u_k, u_j:

$$\sum_j |a_j|^2 = 1. \tag{7}$$

Wir zeigen, daß diese Bedingung, wenn sie fur irgendeinen Zeitpunkt, z. B. fur $t = 0$, erfullt ist, für alle Zeiten erhalten bleibt. Dazu multiplizieren wir Gl. (6) mit a_j^* und summieren über j. Andererseits multiplizieren wir die zu (6) konjugierte Gleichung

$$+\frac{\hbar}{i}\frac{d a_j^*}{d t} = \sum_k a_k^* A_{jk}^* \tag{7a}$$

mit a_j und summieren abermals über j. Es entsteht im einen bzw. anderen Fall:

$$-\frac{\hbar}{i}\sum_j a_j^* \frac{d a_j}{d t} = \sum_{k,j} a_k a_j^* A_{jk}, \tag{8}$$

$$+\frac{\hbar}{i}\sum_j a_j \frac{d a_j^*}{d t} = \sum_{k,j} a_k^* a_j A_{jk}^* = \sum_{k,j} a_k a_j^* A_{kj}^*. \tag{8a}$$

Hier ist die letzte Summe mit der vorhergehenden identisch, weil sie aus dieser durch bloße Umbenennung der Summationsindizes k und j entsteht. Schließlich bilden wir die Differenz (8a) minus (8); nämlich:

(9) $$\frac{h}{i}\frac{d}{dt}\sum_j a_j a_j^* = \sum_{k,j} a_k a_j^* (A_{kj}^* - A_{jk}).$$

Wir sehen: Die rechte Seite ist gleich Null, wenn die Matrix der A_{kj} **hermitisch**[1]) ist ($A_{jk} = A_{kj}^*$): dann wird aber nach (9) $\sum |a_j|^2$ von der Zeit unabhängig und **die Normierung** (7) **bleibt erhalten**, wenn sie z. B. für $t = 0$ zu Recht bestand.

Insbesondere wollen wir annehmen, daß für $t \leqq 0$ und für ein gewisses k der besondere Zustand u_k rein realisiert war. Dann gilt für $t = 0$:

(10) $$a_k = 1, \quad a_j = 0 \quad \text{für} \quad j \neq k.$$

Aus (6) berechnet sich hieraus für hinreichend kleine t:

$$i h \frac{d a_j}{d t} = A_{jk}.$$

(11) $$i h a_j = \int_0^t A_{jk}\, dt = \int d\tau \int_0^t u_j^* H_s u_k\, dt.$$

Alle diese Koeffizienten a_j sind klein von derselben Ordnung wie H_s. Dagegen können wir in $a_k = 1$ den Störungs-Beitrag neben der 1 vernachlässigen.

Wir nehmen als Beispiel denjenigen Störungs-Operator H_s, welcher der auffallenden Lichtwelle des Dispersions-Problems entspricht. Hier wird in den Bezeichnungen und unter den Annahmen von (3. 1):

(12) $$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_y = a \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right), \quad V_s = 0,$$

und daher nach der jetzigen Gl. (3a):

(12a) $$H_s u_k = \frac{i e h a}{2 c m}\left(e^{2\pi i(\nu t - x/\lambda)} + e^{-2\pi i(\nu t - x/\lambda)}\right) \cdot \frac{\partial u_k}{\partial y}.$$

Aus Gl. (11) folgt daraufhin mit Rücksicht auf (2):

(13) $$a_j = \frac{e a}{2 c m}\int d\tau\, \psi_j^* \frac{\partial \psi_k}{\partial y}\Big[e^{2\pi i\frac{x}{\lambda}}\int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(W_j - W_k - h\nu)t}\, dt$$
$$+ e^{-2\pi i\frac{x}{\lambda}}\int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(W_j - W_k + h\nu)t}\, dt\Big].$$

---

[1]) In Kap. III, § 4 und 5 wurde gezeigt, daß alle physikalisch sinnvollen Operatoren hermitische Matrizen haben. Speziell liest man bei unserem Störungs-Operator H_s aus seiner Definition (3a) unmittelbar ab, daß der zu ihm adjungierte Operator gleich H_s^* ist. Dies aber kommt nach S. 191 auf dasselbe hinaus wie die Aussage, daß die zu H_s gehörige Matrix A_{jk} hermitisch ist.

Hierfür schreiben wir, indem wir die Integration nach t ausführen und die Abkürzung aus (3.9a) benutzen, die sich von unserem jetzigen A_{jk} nur um einen konstanten Faktor unterscheidet:

$$(14)\quad a_j = \frac{i e \hbar a}{2 c m}\left[A^+_{jk}\,\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W_j - W_k - h\nu)t} - 1}{W_k - W_j + h\nu} + A^-_{jk}\,\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W_j - W_k + h\nu)t} - 1}{W_k - W_j - h\nu}\right].$$

Schließlich bilden wir nach Anweisung von (4) die Summe über alle $a_j u_j$, wobei wir den Zustand k mit $a_k = 1$ absondern und zugleich die u nach (2) durch die ψ ausdrücken. Indem wir mit dem Zeitfaktor von u_j in die [ ] hinein multiplizieren, entsteht mit der Bedeutung (3.4) von b:

$$(15)\quad u = \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar}W_k t} + \frac{\hbar^2 b}{2m}\left\{\sum^{(j)} \frac{A^+_{jk}\,\psi_j}{W_k - W_j + h\nu}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(W_k + h\nu)t} - e^{-\frac{i}{\hbar}W_j t}\right) + \sum^{(j)} \frac{A_{jk}\,\psi_j}{W_k - W_j - h\nu}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(W_k - h\nu)t} - e^{-\frac{i}{\hbar}W_j t}\right)\right\}.$$

Außer in der Zeitabhängigkeit stimmt dies mit (3.11) genau überein. Auch die Zeitabhängigkeit würde die gleiche sein, wenn wir den zweimal auftretenden Subtrahenden $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}W_j t\right)$ weglassen würden. Daß letzterer von unserem jetzigen nicht-stationären Standpunkt aus notwendig ist, geht daraus hervor, daß ja für $t = 0$ die Störung verschwinden muß. Unsere Zeitfaktoren in den ( ) zeigen also an, wie die Störung von ihrem anfänglichen Werte Null sich mit wachsendem t ausbildet.

Bildet man nun auf Grund der Gl. (15) das elektrische Moment M des Zustandes u und geht wie S. 361 zur Polarisation $\mathfrak{P}$ über, so erhält man denselben Ausdruck wie in (3.19a), aber vermehrt um Glieder von der Zeitabhängigkeit $\sin 2\pi \nu_{kj} t$. Diese entsprechen den Eigenschwingungen des dispergierenden Atoms, die beim Einsetzen der Störung angeregt werden. Sie heben sich, da sie voneinander verschiedene Schwingungsdauern haben, durch Interferenz großenteils auf. Ihre Phase hängt überdies davon ab, mit welcher Phase die Störung einsetzt (ob sie z. B. durch $\sin 2\pi\nu t$ oder $\cos 2\pi\nu t$ usw. beschrieben wird). Als allein maßgebender, durch die einfallende Schwingung geregelter Teil der Polarisation $\mathfrak{P}$ bleibt also nur der Ausdruck (3.19a) übrig, aus dem wir im vorigen Paragraphen die Dispersionstheorie entwickelt haben.

Für spätere Verwendung wollen wir noch die Störung im kontinuierlichen Spektrum gesondert betrachten. Wir ändern zu dem Ende die Schreibweise von Gl. (4) folgendermaßen ab:

$$(16)\quad u = \cdots + \int a_w u_w \, dw.$$

dw bedeutet ein Energie-Intervall im kontinuierlichen Spektrum, also a_w die Amplitude der (richtig normierten) kontinuierlichen Eigenfunktion u_w; die ... deuten jetzt die diskreten Eigenfunktionen an.

Ausgehend von $a_k = 1$, $a_j \doteq 0$, $a_w = 0$ erhält man analog zu (11) für die Variation der a_w:

$$(17) \qquad i\hbar\, a_w = \int_0^t A_{wk}\, dt = \int d\tau \int_0^t u_w^* H_s u_k\, dt.$$

Die bei dieser Variation sich erhaltende Normierung der a lautet, in Vervollständigung der Gl. (7):

$$(18) \qquad \sum_j |a_j|^2 + \int_0^\infty |a_w|^2\, dw = 1.$$

Setzen wir dieselbe Störung (ebene Lichtwelle) voraus wie in (12), (12a), so ergibt sich als Beitrag des kontinuierlichen Spektrums zum gestörten Zustand, in Ergänzung von (15):

$$(19) \qquad u = \cdots + \frac{\hbar^2 b}{2m} \left\{ \int \frac{A_{wk}^{+} \psi_w\, dw}{W_k - w + h\nu} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}(W_k + h\nu)t} - e^{-\frac{i}{\hbar} wt}\right) \right.$$
$$\left. + \int \frac{A_{wk}^{-} \psi_w\, dw}{W_k - w - h\nu} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}(W_k - h\nu)t} - e^{-\frac{i}{\hbar} wt}\right) \right\}.$$

§ 5

Allgemeines über Stoßprobleme, die Bornsche Näherung[1])

Eine freie geladene Partikel (Masse M, z. B. α-Teilchen, im besonderen auch $M = m$, Elektron) stoße mit einem Atom (System von ν Elektronen + Kern, im besonderen Wasserstoff-Atom $\nu = 1$ oder nackten Kern $\nu = 0$) zusammen. Die stoßende Partikel beschreiben wir in nullter Näherung als ungestörte ebene Welle:

$$(1) \qquad e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \left(\frac{\vec{k}}{k} = \text{Einfallsrichtung}, \qquad \frac{k^2 \hbar^2}{2M} = T = \text{kinetische Energie}\right).$$

Das gestoßene Atom werde durch seine in nullter Näherung ungestörte Eigenfunktion beschrieben:

$$(2) \qquad \varphi_0 = \varphi_0(q)$$

(W_0 = einem Eigenwert des Atoms aus der Reihe $W_1, W_2, \ldots$). φ_0 genügt der Wellengleichung für das isolierte Atom:

$$(2a) \qquad (H - W_0)\, \varphi_0 = 0.$$

---

[1]) M. Born, Göttinger Nachr. 1926, S. 146; Zeitschr. f. Phys. **37**, 863 (1926); **38**, 803 (1926); W. Elsasser, ebenda **45**, 522 (1926).

Die nullte Näherung fur das System Partikel + Atom ist dann:

$$\psi_0 = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\varphi_0(q). \tag{3}$$

Die Wechselwirkungs-Energie zwischen beiden Teilen des Systems sei $V(\mathfrak{r}, q)$; wir setzen sie als klein von erster Ordnung voraus. Die Wellengleichung fur das Gesamt-System ($\nu + 1$ Partikeln, wenn wir von dem Kern absehen) spielt sich im Konfigurationsraum von $3(\nu + 1)$ Dimensionen ab. Sie lautet:

$$\left\{-\frac{h^2}{2M}\Delta + H + V(\mathfrak{r}, q) - W\right\}\psi = 0. \tag{4}$$

Im ersten Term der Klammer bezieht sich Δ ausschließlich auf die Koordinaten der stoßenden Partikel. W ist die Gesamt-Energie des Systems; sie muß sich additiv aus T und W_0 zusammensetzen:

$$W = T + W_0; \tag{4a}$$

analytisch folgt dies aus (4) deshalb, weil in der Grenze $r \to \infty$ gilt $V(\mathfrak{r}, q) \to 0$ und $\psi \to \psi_0$.

Die Losung von (4) setzen wir an in der Form

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \cdots, \tag{5}$$

in der jedes folgende Glied gegen das vorhergehende klein von der Ordnung der Störungs-Energie V sein soll. ψ_0 genugt nach (2a) und (3) der Wellengleichung

$$\left\{-\frac{h^2}{2M}\Delta + H - T - W_0\right\}\psi_0 = 0. \tag{6}$$

Beim Einsetzen von (5) in (4) fallen hiernach alle Glieder mit ψ_0 fort, ausgenommen das Glied $V(\mathfrak{r}, q)\,\psi_0$. Dieses nehmen wir als Glied erster Ordnung zur Differentialgleichung fur ψ_1 hinzu, welche dadurch inhomogen wird und lautet:

$$\left\{-\frac{h^2}{2M}\Delta + H - T - W_0\right\}\psi_1 = -V(\mathfrak{r}, q)\,\psi_0. \tag{7}$$

Allgemein gilt fur ψ_n die inhomogene und rekurrente Gleichung:

$$\left\{-\frac{h^2}{2M}\Delta + H - T - W_0\right\}\psi_n = -V(\mathfrak{r}, q)\,\psi_{n-1}. \tag{7a}$$

Die so gebildete Reihe (5) genügt, wenn sie konvergiert, der Gl. (4) mit dem Eigenwerte (4a) von W.

Zur Integration der Rekurrenz (7), (7a) setzen wir nach dem Vorgange von Born ψ_n als Entwicklung nach den atomaren Eigenfunktionen φ_α an

mit Koeffizienten f_α, die nur von den Partikel-Koordinaten $\mathfrak{r}$ abhängen werden:

$$\psi_n = \sum_\alpha f_{\alpha, n}(\mathfrak{r})\, \varphi_\alpha(q), \tag{8}$$

wo in Analogie zu (2a) φ_α der Wellengleichung

$$(H - W_\alpha)\, \varphi_\alpha = 0 \tag{8a}$$

genugt. Fur die f ergibt sich durch Einsetzen von (8) in (7a) bei Benutzung von (8a) die Bedingungsgleichung:

$$\sum_\alpha \left\{ -\frac{h^2}{2M} \Delta + W_\alpha - T - W_0 \right\} f_{\alpha n}\, \varphi_\alpha = -V(\mathfrak{r}, q)\, \psi_{n-1}. \tag{9}$$

Diese Bornsche Entwicklung unterscheidet sich von der Schrodingerschen in § 1, Gl. (10) u. ff. im wesentlichen nur dadurch, daß hier die Koordinaten $\mathfrak{r}$ der $(\nu + 1)$-ten Partikel vor denen der ubrigen ν ausgezeichnet werden und daß die Totalenergie W [kontinuierliches Spektrum bezuglich der $(\nu + 1)$-ten Partikel!] von der Storungsfunktion V unbeeinflußt bleibt; die ungestorten Eigenfunktionen werden in beiden Verfahren als bekannt vorausgesetzt.

Die Gln. (9) bedeuten ein unendliches lineares System von Differentialgleichungen fur die unendlich vielen Unbekannten $f_{\alpha n}$. Wir gewinnen daraus je eine Gleichung fur jede einzelne Unbekannte, wenn wir mit φ_β^* multiplizieren und uber den Konfigurationsraum des Atoms integrieren. Setzen wir zur Abkurzung

$$k_{\alpha n}^2 = \frac{2M}{h^2}(-W_\alpha + T + W_0), \tag{9a}$$

so entsteht als Bestimmungsgleichung fur $f_{\beta n}$:

$$(\Delta + k_{\beta n}^2)\, f_{\beta n} = \frac{2M}{h^2} \int V(\mathfrak{r}, q)\, \psi_{n-1}\, \varphi_\beta^*\, dq. \tag{10}$$

Die rechte Seite ist eine bekannte Funktion von $\mathfrak{r}$, die nach Ausfuhrung der Integration von den q unabhängig ist. Wir haben es also in (10) wieder mit einer inhomogenen partiellen Differentialgleichung zu tun, aber von dem sehr einfachen akustischen Typus.

Zu ihrer Integration steht die allgemeine Methode der Greenschen Funktion zur Verfugung. Die Greensche Funktion der Differentialgleichung $\Delta f + k^2 f = 0$ bei unbegrenztem Gebiet, welche zugleich der „Ausstrahlungs-Bedingung"[1]) im Unendlichen genügt, ist

$$G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|}. \tag{11}$$

[1]) Diese verlangt, vgl. auch S. 136, fur $r' = \varrho \to \infty$ ein Verhalten $\sim e^{+ik\varrho}/\varrho$, unter Ausschluß von Beitragen der Form $e^{-ik\varrho}/\varrho$, welche Einstrahlungen bedeuten würden; die hier unterdrückte Zeitabhangigkeit ist dabei in der Form $e^{-i\omega t}$ vorausgesetzt.

In beiden Koordinaten-Tripeln $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ genügt G der homogenen Gleichung $\Delta G + k^2 G = 0$, außer für $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r}$, wo G einen „Einheitspol" besitzt[1]). Man integriert die inhomogene Gleichung $\Delta f + k^2 f = \Phi$ durch Anwendung des Greenschen Satzes und findet in bekannter Weise

$$f(\mathfrak{r}) = -\int \Phi(\mathfrak{r}')\, G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r})\, d\,\mathfrak{r}'. \tag{11a}$$

Asymptotisch für große r erhält man hieraus wegen

$$|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'| = r\left(1 - \frac{(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')}{r^2} + \cdots\right) = r - \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{r}'\right) + \cdots \tag{11b}$$

[im Nenner von (11) darf $|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|$ einfach durch r ersetzt werden]:

$$f(\mathfrak{r} \to \infty) = \frac{e^{ikr}}{4\pi r}\int \Phi(\mathfrak{r}')\, e^{-ik\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{r}'\right)}\, d\,\mathfrak{r}'. \tag{11c}$$

Angewandt auf (10) hat man hiernach

$$f_{\beta n}(\mathfrak{r} \to \infty) = \frac{M}{2\pi h^2}\,\frac{e^{ik_{\beta n} r}}{r}\int d\,\mathfrak{r}'\, e^{-ik_{\beta n}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{r}'\right)} \cdot \int d\,q\, \varphi_\beta^*(q)\, V(\mathfrak{r}', q)\, \psi_{n-1}(\mathfrak{r}', q). \tag{12}$$

Begnügt man sich mit der ersten Näherung, so ist $n = 1$, also ψ_{n-1} durch ψ_0, Gl. (3), zu ersetzen. Für $f_{\beta 1}$ und $k_{\beta 1}$ können wir abkürzend f_β, k_β setzen. Ferner wollen wir als $\vec{k}_\beta$ einen Wellenzahl-Vektor vom Betrage k_β und von der Richtung des Koordinaten-Vektors $\mathfrak{r} \to \infty$ definieren. Wir können dann die Exponentialfunktion in dem ersten Integral von Gl. (12) vereinfachend schreiben:

$$e^{-i(\vec{k}_\beta, \mathfrak{r}')}.$$

Ferner können wir aus dem Ausdruck (3) von ψ_0 im zweiten Integral den Faktor $\exp\left(i(\vec{k}\,\mathfrak{r}')\right)$ herausziehen und mit dem vorigen vereinigen zu:

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}_\beta, \mathfrak{r}')}.$$

Der Ausdruck (12) schreibt sich dann für die erste Näherung, wenn man noch β mit α vertauscht:

$$f_\alpha(\mathfrak{r} \to \infty) = \frac{M}{2\pi h^2}\,\frac{e^{ik_\alpha r}}{r}\int d\,\mathfrak{r}'\, e^{i(\vec{k} - \vec{k}_\alpha, \mathfrak{r}')} \int d\,q\, \varphi_\alpha^*(q)\, V(\mathfrak{r}', q)\, \varphi_0(q). \tag{12a}$$

[1]) Definition des Einheitspoles: Es soll

$$\int \frac{\partial G}{\partial n}\, d\sigma = 1$$

sein, erstreckt über eine Fläche, welche den Pol (hier $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r}$) beliebig eng umschließt.

Setzt man dies in die Reihe (8) ein, so erhält man als erste Bornsche Näherung asymptotisch:

$$\psi_1 = \frac{M}{2\pi h^2} \sum C_\alpha \frac{e^{i k_\alpha r}}{r} \varphi_\alpha(q) \tag{13}$$

mit

$$C_\alpha = C_{0\alpha} = \int d\mathfrak{r}' \, e^{i(\vec{k}-\vec{k}_\alpha, \mathfrak{r}')} \int dq \, \varphi_\alpha^*(q) \, V(\mathfrak{r}', q) \, \varphi_0(q). \tag{13a}$$

Die Bezeichnung $C_{0\alpha}$ statt C_α weist darauf hin, daß sich das Atom vor der Störung in dem (übrigens beliebigen) Zustande 0 befand und daß durch die Störung der Zustand α angeregt wird, und zwar in einem Maße, welches eben durch den Koeffizienten $C_{0\alpha}$ angegeben wird. Es sei noch daran erinnert, daß der Betrag von k_α durch die Formel (9a) gegeben wird und daß die Richtung von $\vec{k}_\alpha$ diejenige des Radiusvektors $\mathfrak{r} \to \infty$ ist. Dagegen hat $\vec{k}$, wie aus Gl. (1) hervorgeht, die Richtung der einfallenden Welle. Wegen der Bedeutung von $\vec{k}_\alpha$ sind übrigens die Koeffizienten C keine eigentlichen Konstanten: sie sind zwar von q und vom Betrage r unabhängig, hängen aber durch Vermittlung von $\vec{k}_\alpha$ von der Richtung von $\mathfrak{r}$ ab.

Wir wollen uns jetzt den Sinn der einzelnen Glieder der unendlichen Reihe (13) klarmachen. Jedes derselben bedeutet hinsichtlich des Zustandes der störenden Partikel ($\mathfrak{r}$-Abhängigkeit) eine Streuwelle, die vom Ort des Atoms ($r = 0$) ausgehend ins Unendliche ausstrahlt. Diese Ausstrahlung hat der Phase nach den Charakter einer Kugelwelle; der Intensität nach aber ist sie richtungsabhängig, wegen der soeben betonten Richtungs-Abhängigkeit von C_α. Aus der Wellenzahl k_α der Streuwelle folgt nach der de Broglieschen Beziehung Geschwindigkeit und Energie der gestreuten Partikel. Andererseits beschreibt jedes Reihenglied von (13) durch seine q-Abhängigkeit den Zustand des Atoms nach der Streuung.

Wir betrachten zunächst das Glied mit $\alpha = 0$. Die Streuwelle hat dann die Wellenzahl k_0, welche sich aus (9a) wegen $W_\alpha = W_0$ ergibt zu

$$k_0^2 = \frac{2M}{h^2} T = k^2 \quad [\text{s. Gl. (1)}]. \tag{14}$$

Die emittierte Streuwelle hat also dieselbe Partikel-Geschwindigkeit wie die einfallende Welle. Der Zusammenstoß zwischen Partikel und Atom ist elastisch: der Atomzustand φ_0 bleibt ungeändert. Der charakteristische Koeffizient C dieser elastischen Streuwelle wird einschließlich ihrer Richtungs-Abhängigkeit nach (13a) gegeben durch

$$C_{00} = \int d\mathfrak{r}' \, e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0, \mathfrak{r}')} \int dq \, \varphi_0^*(q) \, V(\mathfrak{r}', q) \, \varphi_0(q). \tag{14a}$$

Wir betrachten sodann ein Glied $\alpha \neq 0$ unter der Annahme $W_\alpha > W_0$. Dann wird nach (9a):

$$(15) \qquad k_\alpha^2 = \frac{2M}{h^2}\left(T - (W_\alpha - W_0)\right) < \frac{2M}{h^2}T, \quad \text{also} \quad k_\alpha < k.$$

Wir haben einen unelastischen Stoß, bei dem die stoßende Partikel Energie verliert und das gestoßene Atom angeregt, d. h. in einen Zustand höherer Energie versetzt wird.

Im entgegengesetzten Fall $W_\alpha < W_0$ wird nach (9a):

$$(15a) \qquad k_\alpha^2 > k^2.$$

Das Atom hat Energie abgegeben, die Partikel Energie aufgenommen. Wir haben es mit einem Stoß zweiter Art zu tun. Dieser Fall ist nur möglich, wenn der ursprüngliche Atomzustand nicht der Grundzustand war.

Da zur Vollständigkeit der Entwicklung (8) außer dem diskreten auch das kontinuierliche Eigenwert-Spektrum gehört, ist die Summe in (8) wie stets zu ergänzen durch ein etwa über W_α erstrecktes Integral. Der Integrand hat dabei für $n = 1$ wieder die Form des Summanden in (13), mit dem Unterschiede, daß $\varphi_\alpha(q)$ jetzt einen Atomzustand bedeutet, bei dem ein Elektron aus dem Atomverbande gelöst ist. Die fraglichen Integral-Elemente stellen also Ionisierungs-Vorgänge dar derart, daß jedes Element dem Übergange in ein bestimmtes, durch W_α spezifiziertes Niveau des kontinuierlichen Spektrums entspricht (bei Entartung in eines von mehreren solcher Niveaus). Wollen wir die Häufigkeit der Ionisierung im ganzen bestimmen, so müssen wir über alle diese Vorgänge summieren, und zwar inkohärent (quadratisch). Die Wellenzahl k_α ist bei den Ionisierungs-Stößen gegenüber der ursprünglichen Wellenzahl k der Partikel natürlich stärker reduziert als bei den vorher betrachteten unelastischen Stößen, die nur zur Anregung des Atoms führen, wie man unmittelbar aus (9a) abliest.

Es kann bei besonders ausgiebigen Ionisierungs-Stößen vorkommen, daß $k_\alpha^2 < 0$ wird, sofern nämlich, vgl. (9a), $W_\alpha > T + W_0$ ist. Die asymptotische r-Abhängigkeit wird dann nach (13) von der Form $\exp(-|k_\alpha| r)/r$ und entspricht nicht mehr einer Streuung der einfallenden Partikel, sondern einer Einfangung derselben, bei der sie in den Atomverband eintritt und dafür ein Elektron mit besonders hoher Energie das Atom verläßt. Es muß aber bemerkt werden, daß in dem am nächsten liegenden Fall, wo die eingefangene Partikel selbst ein Elektron wäre, die bisherigen Betrachtungen nicht mehr zuständig sind, weil dann Austausch-Effekte eintreten, auf die wir erst in Kap. IX eingehen können.

Um die Ergiebigkeit eines gewissen Stoßprozesses zu messen, spricht man üblicherweise von dem „Wirkungs-Querschnitt" des Atoms für

den betreffenden Prozeß. Diese Ausdrucksweise ist naturlich nur eine anschauliche Einkleidung fur einen wellenmechanischen Sachverhalt, der (innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Bornschen Näherung) schon in den vorangehenden Formeln enthalten ist. Man unterscheidet dabei sowohl in der Theorie wie in dem reichlich vorhandenen Versuchs-Material[1]) zwischen dem differentiellen und dem totalen Wirkungs-Querschnitt.

Um den differentiellen Wirkungs-Querschnitt dQ fur den durch den Index α charakterisierten Streuprozeß zu definieren, grenze man vom Atom-Kern aus einen räumlichen Winkel $d\Omega$ ab, der irgendwie gegen die Richtung der einfallenden Partikel orientiert ist. Man berechne den dem α-ten Streuwelle entsprechenden Strom durch die Fläche $r^2 d\Omega$ (r hinreichend groß) und dividiere ihn durch die Stromdichte, die der einfallenden ebenen Welle entspricht. Diese letztere denken wir uns durch ψ_0, Gl. (3), die Streuwelle durch das α-te Glied von ψ_1, Gl. (13), gegeben. Beide Großen (Strom und Stromdichte) sind uber den Konfigurationsraum des Atoms zu integrieren, wobei wegen der Normierung von φ_0 und φ_α entsteht:

$$\int |\varphi_0|^2 \, dq = \int |\varphi_\alpha|^2 \, dq = 1.$$

Man erhält auf diese Weise aus $\exp(ikx)$ fur die einfallende Stromdichte wie in (I. 7. 7b) nachgerechnet wurde:

$$\frac{\hbar k}{M},$$

und entsprechend fur den Streustrom aus dem Ausdruck fur ψ_1 in (13):

$$\frac{\hbar k_\alpha}{M} \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |C_{0\alpha}|^2 \, d\Omega.$$

Hieraus als Verhaltnis beider:

$$dQ_\alpha = \frac{k_\alpha}{k} \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |C_{0\alpha}|^2 \, d\Omega. \tag{16}$$

Daß es sich dabei wirklich um eine Größe von der Dimension eines Querschnitts (cm^2) handelt, geht aus der ursprünglichen Definition: „Strom geteilt durch Stromdichte“ hervor.

---

[1]) Der totale Wirkungs-Querschnitt beim Stoß von Elektronen gegen Edelgase und edelgasahnliche Moleküle wurde seit 1921 von Ramsauer und Schülern in Abhängigkeit von der Elektronen-Energie gemessen. Wegen parallel laufender Arbeiten von Townsend vgl. die von Brose und Saayman gegebene Übersicht in Ann. d. Phys. **5**, 797 (1930). Die bei kleinsten Energien (wenige e-Volt) auftretenden uberraschenden Änderungen des Wirkungs-Querschnitts werden Ramsauer-Effekt genannt. Noch uberraschendere Maxima und Minima im differentiellen Wirkungs-Querschnitt sind seit 1931 von der Cambridger Schule entdeckt worden (Arnot Hg, Bullard und Massey Ar usw.).

Als totaler Wirkungs-Querschnitt folgt durch Integration über $d\Omega$ für den Streuprozeß α (C ist richtungsabhängig):

$$Q_\alpha = \frac{k_\alpha}{k}\left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \int |C_{0\alpha}|^2 d\Omega \tag{16a}$$

und für die Gesamtheit aller Prozesse, die mit Streuung verbunden sind:

$$Q = \sum Q_\alpha = \left(\frac{M^2}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_\alpha \frac{k_\alpha}{k} \int |C_{0\alpha}|^2 d\Omega, \quad k_\alpha^2 > 0. \tag{16b}$$

Anwendungen der Bornschen Methode werden uns im folgenden mehrfach begegnen. Gegenwärtig wollen wir nur noch die nicht ganz einfache Frage nach dem Gültigkeitsbereich der Methode aufwerfen.

Wir erinnern zunächst an den Gegensatz geometrische Optik und Wellenoptik, von dem wir in Kap. I. § 1 ausgingen. Die geometrische Optik entspricht dem Grenzfall $\lambda \to 0$, die Wellenoptik läßt λ unbestimmt und reicht bis in das Gebiet größter (z. B. Hertzscher) Wellenlangen. In der Theorie der optischen Beugung (oder Streuung) schließt man sich unter Benutzung der Fresnelschen Zonen oder des von Kirchhoff hierfur formulierten Huygensschen Prinzips an die geometrische Optik an, indem man $\lambda \lessapprox d$ voraussetzt, wo d eine Dimension der beugenden Öffnung oder den Durchmesser einer streuenden Partikel mißt. Man interessiert sich aber auch für die Beugung an Submikronen, für die $\lambda \geqq d$ ist. Hier führt das Huygenssche Prinzip nicht zum Ziele und muß durch spezielle, an die Potentialtheorie ($\lambda \to \infty$) anknüpfende Reihenentwicklung ersetzt werden.

Indem wir bei der Bornschen Methode von dem geradlinigen Strahlengang [Gl. (1)] als nullter Näherung ausgingen, haben wir uns auf den Standpunkt der geometrischen Optik gestellt. Wir werden also vermuten, daß die Bornsche Näherung an die Bedingung $\lambda \lessapprox d$ gebunden sei, wo d ein Maß für den Atom-Durchmesser wäre. Wegen der de Broglieschen Beziehung würde das bedeuten:

$$p = Mv \gg h\, d. \tag{17}$$

Man würde also für v eine ganz verschiedene untere Grenze erhalten, je nachdem es sich um Elektronen-Strahlen ($M = m$) oder z. B. um α-Strahlen handelte. Wir wollen zeigen, daß das nicht zutreffen kann.

Zu dem Ende betrachten wir den einfachsten Fall der Streuung einer Partikel (Masse M beliebig, Ladung ze) an einem nackten Kern (Ladung Ze), d. h. im reinen Coulomb-Felde, ein Problem, das wir in § 6 näher studieren werden. Die Schrödinger-Gleichung dieses Problems ist:

$$\Delta\psi + \left(k^2 - \frac{2M}{\hbar^2} \cdot \frac{zZe^2}{r}\right)\psi = 0; \tag{18}$$

sie enthält, wie wir sogleich sehen werden, keine andere charakteristische Länge, als die in der Wellenzahl k vorkommende de Broglie-Wellenlänge der Partikel. Wir können diese eliminieren, indem wir die Koordinaten $x\,y\,z$ ersetzen durch:

$$\xi = kx, \quad \eta = ky, \quad \zeta = kz$$

und dementsprechend einführen:

$$\varrho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = k\,r, \quad D = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} = k^2 \Delta.$$

Dabei geht (18) über in:

$$D\,\psi + \left(1 - \frac{2M}{\hbar^2}\,\frac{zZe^2}{k\,\varrho}\right)\psi = 0$$

oder, wenn wir für k seinen Wert $Mv/\hbar$ einsetzen, in:

$$D\,\psi + \left(1 - \frac{2\,e^2}{\hbar\,v}\,\frac{zZ}{\varrho}\right)\psi = 0. \tag{18a}$$

Die Masse M hat sich herausgehoben; unsere Gleichung hat als dieselbe Form für α- wie für Elektronen-Strahlen. Zur weiteren Vereinfachung führen wir die Feinstruktur-Konstante $\alpha = e^2/\hbar c$ ein und beachten daß die Geschwindigkeit des Elektrons im ersten Bohrschen Kreise bei einem wasserstoffähnlichen Atom der Kernladung Z ist: $u = \alpha c Z$ [vgl. z. B. Bd. I, S. 94, Gl. (8) und S. 93, Gl. (3)]. Dadurch entsteht aus (17a),

$$D\,\psi + \left(1 - 2\,\frac{u}{v}\,\frac{z}{\varrho}\right)\psi = 0. \tag{18b}$$

Die Störung, die unser Kern auf die vorbeifliegende Partikel ausübt, dar gestellt durch das zweite Glied der Klammer, hängt also nicht von ihrer Masse, sondern (abgesehen von ihrer Ladung z) nur von der Geschwindig keit v ab, letztere im Verhältnis genommen zu einer für den Kern charak teristischen Geschwindigkeit u. Ist dieses Verhältnis $\ll 1$, so haben wir als Lösung von (18b) merklich (bei Auszeichnung der x-Achse):

$$\psi = \psi_0 = e^{i\xi} = e^{ikx}.$$

Andernfalls können wir die Lösung jedenfalls als Entwicklung ansetzen

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \cdots,$$

die dann nach Potenzen von u/v fortschreiten wird. Dieses Verhältnis u/v bestimmt also zunächst in unserem Sonderfalle die Güte der Konvergenz der Bornschen Näherung. Die Konvergenz ist also die **gleiche** für α- und für Elektronen-Strahlen von **gleicher Geschwindigkeit** v während nach dem Kriterium (17) die Konvergenz für α-Strahlen wegen ihres extrem kleinen λ viel rapider sein müßte als für Elektronen-Strahlen

Unsere korrigierte Bedingung für die Gültigkeit der Bornschen Approximation lautet also, im Gegensatz zu (17):

$$v \gg u. \tag{19}$$

Bei der Übertragung dieses Ergebnisses von dem nackten Kern auf ein beliebiges Atom tritt an die Stelle der Geschwindigkeit u die Elektronen-Geschwindigkeit in der K-Schale, die sich ja bei beliebigen Atomen stets wasserstoffähnlich verhält. Dabei können wir, um die in der Wellenmechanik illegitime Vorstellung „Geschwindigkeit in der K-Schale" zu vermeiden, von der Energie U_K der K-Grenze sprechen, wobei wir dann gleichzeitig auch die Geschwindigkeit v der Partikel in Elektronenvolt ausdrücken, d. h. durch $V = \frac{\mu}{2} v^2$ ersetzen werden (μ = Elektronenmasse, also im allgemeinen ≠ Partikelmasse). An Stelle von (19) haben wir dann

$$V \gg U_K. \tag{20}$$

Anschaulich können wir uns die Rolle der Geschwindigkeit im Kriterium (19) [auch (20) ist ein nur verkleidetes Geschwindigkeits-Kriterium] vielleicht dadurch näherbringen, daß wir an die Zeit der Einwirkung der K-Elektronen auf die vorbeifliegende Partikel denken. Ist $v \gg u$, so ist diese Zeit, also auch die Störung der Partikel sicher klein. Wird aber $v \sim u$, so kann die wirksame Zeit beträchtlich und die Störung ψ_1 von der Größe der ungestörten Wellenfunktion ψ_0 werden. Die Konvergenz der Approximation wird dadurch gefährdet.

Daß in unserem Kriterium (20) die K-Schale vor der L-, M-Schale ausgezeichnet erscheint, liegt natürlich daran, daß die K-Schale die höchste und daher ausschlaggebende Grenze liefert oder, anders ausgedrückt, daß wir bei abnehmender Volt-Geschwindigkeit der Partikel zuerst auf die K-Grenze stoßen; bei Erreichung der L-Grenze ist das Näherungs-Verfahren dann ohnehin ungültig.

Unser Kriterium (20) ist nur qualitativer Art. Die Frage, um wieviel größer V gegenüber U_K in jedem besonderen Falle sein müsse, erfordert mühsame Konvergenz-Abschätzungen[1]). Dabei zeigt sich, daß die Güte der Konvergenz für verschiedene Streu-Richtungen verschieden ausfällt. Bei nicht zu weichen Elektronenstrahlen und nicht zu hoher Atomnummer des streuenden Atoms (nicht zu großem U_K) ist die erste Bornsche Näherung ausreichend, während es zweifelhaft ist, ob die zweite Näherung[2]) eine Verbesserung mit sich bringt. Bei den langsamen Elektronen-Strahlen, die

---

[1]) Chr. Møller, Zeitschr. f. Phys. **66**, 513 (1930); F. Distel, ebenda **74**, 785 (1932); J. Winter, Thèse, Paris 1934.

[2]) Vgl. J. Winter, J. de Phys **6**, 71 (1935).

zu den interessanten Anomalien im differentiellen Wirkungs-Querschnitt Anlaß geben [vgl. Anm. 1) von S. 388), versagt die Bornsche Näherung durchaus. Hier muß man auf Reihen-Entwicklungen[1]) zurückgreifen, die der optischen Behandlung von Submikronen (S. 389) nachgebildet sind, oder man muß spezielle Näherungs-Methoden analytischer[2]) oder numerischer[3]) Art heranziehen.

Schließlich ist noch die Frage zu beantworten, warum das der optischen Bedingung $\lambda \ll d$ nachgebildete Kriterium (17) bei den Materiewellen ausscheidet. Der Grund hierfur liegt in Folgendem: Während man optisch Streuer von angebbarer Dimension d und von definiertem Brechungsvermogen voraussetzt, ist die Elektronenwolke eines Atoms ein unscharf abgegrenzter Streuer von höchst variablem Brechungsvermogen (in Kernnähe unbegrenzt groß, nach außen hin zu 1 abnehmend). Je nach der Art der Partikel treten gewissermaßen andere Schichten dieses Streuers in Wirksamkeit, bei den trägen α-Strahlen die inneren, bei den Elektronen-Strahlen die oberflachlichen. Wir müssen also den Atom-Durchmesser d nicht fest, sondern etwa umgekehrt proportional der Partikel-Masse M annehmen. Tun wir dies, so hebt sich M aus der Bedingung $\lambda \ll d$ heraus und wir erhalten statt dem Impuls-Kriterium (17) ein Geschwindigkeits-Kriterium nach Art von (19). Jedenfalls verstehen wir so, daß es bei der Bornschen Näherung nicht allein auf die Kleinheit der de Broglie-Wellenlänge ankommt, trotzdem das Näherungs-Verfahren sonst dem an die geometrische Optik anschließenden Verfahren nachgebildet ist.

§ 6

Die Rutherfordsche Streuformel und ihre Verallgemeinerung

Diese Formel bildet historisch das Fundament der ganzen Atomphysik, insofern sie, wie bekannt, Rutherford im Jahre 1911 zur Konzeption seines Kernmodells gefuhrt hat. Rutherford erhielt seine Formel durch klassische Rechnungen (Hyperbel-Bewegung im Coulomb-Felde des Kerns = Kometen-Bahnen im Gravitationsfelde der Sonne). Wir wollen zeigen, daß sie auch vom wellenmechanischen Standpunkte aus exakt ist.

---

[1]) Vgl. die wichtige Arbeit: H. Faxén und J. Holtzmark, Zeitschr. f. Phys. **45**, 307 (1927). In dem vortrefflichen Artikel von G. Wentzel im Handb. d. Phys. Bd. XXIV, 1, 2. Aufl., werden solche Methoden als „quasistatisch", d. h. an die Potentialtheorie ($k \to 0$) anschließend bezeichnet.

[2]) W. Henneberg, Zeitschr. f. Phys. **83**, 555 (1933) (W. K. B.-Verfahren kombiniert mit Thomas-Fermi-Modell).

[3]) Z. B. H. S. W. Massey und C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 187 (1933). Gesamtdarstellung des Gebietes in dem lehrreichen Buche Mott und Massey, Theory of Atomic Collisions. Cambridge 1933.

A. Wellenmechanische Begründung der Rutherford-Formel

Es handelt sich um die Streuung eines α-Teilchens am nackten Kern, also (bei fest gedachtem Kern) um ein Ein-Körper-Problem. Die Eigenfunktionen sind die des Wasserstoffs bei positivem Eigenwert. Wir haben sie in Kap. II, § 7 (Polar-Koordinaten) und § 9 (parabolische Koordinaten) studiert. Die letztere Form ist fur uns die geeignete[1]). Wir fanden in (II. 9. 29) die Eigenfunktion

$$(1) \qquad \psi = e^{ikx} L_n(ik\eta) \cdots \begin{cases} \eta = r - x, \\ n = \dfrac{Z}{ika}, \quad a = \dfrac{\hbar^2}{MeE}. \end{cases}$$

n ist der in (II. 7. 10) definierte Ersatz der „Hauptquantenzahl"; in dem angegebenen Wert des „Wasserstoffradius" a bedeutet E die Ladung, M die Masse des α-Teilchens. Die asymptotische Darstellung von (1) ist nach (II. 9. 30):

$$(2) \qquad \begin{cases} \psi_\infty = C_1 e^{ikx} + C_2 \dfrac{e^{ikr}}{r}, \\ C_1 = \dfrac{(-ik\eta)^n}{\Gamma(1+n)}, \quad C_2 = \dfrac{(+ik\eta)^{-n}}{\Gamma(1-n)} \cdot \dfrac{inr}{k\eta}. \end{cases}$$

Diese Darstellung setzt sich zusammen aus der ebenen Welle $C_1\, e^{ikx}$ und der am Kern ($r = 0$) gestreuten Kugelwelle $C_2 e^{ikr}/r$. Allerdings sind die „Amplituden" C_1 und C_2 nicht konstant, sondern hängen noch von η ab. Dessenungeachtet wird das Verhältnis „Streuintensität pro Einheit des räumlichen Winkels zur einfallenden Intensität pro Einheit der Fläche" gegeben durch

$$(3) \qquad \left|\frac{C_2}{C_1}\right|^2 = \left|\frac{(+ik\eta)^{-n}}{(-ik\eta)^{+n}}\right|^2 \left|\frac{\Gamma(1+n)}{\Gamma(1-n)}\right|^2 \left|\frac{inr}{k\eta}\right|^2.$$

Hier sind die beiden ersten Faktoren rechts gleich 1, da n rein imaginär ist. Verstehen wir unter Θ den Winkel zwischen der Einfallsrichtung (x-Achse) und der Streurichtung, so haben wir nach den Angaben bei (1):

$$\eta = r - x = r\,(1 - \cos\Theta) = 2\,r \sin^2 \Theta/2,$$

$$\frac{in}{k} = \frac{Z}{k^2 a} = \frac{ZMeE}{k^2\hbar^2} = \frac{ZMeE}{(Mv)^2} = \frac{ZeE}{Mv^2}.$$

---

[1]) In Polar-Koordinaten war die Streuformel auf sehr viel umständlicherem Wege von W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **48**, 180 (1928) und N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 542 (1928) abgeleitet worden.

Somit

$$\frac{|C_2|^2}{|C_1|^2} = \frac{m v^2}{k \eta} = \left(\frac{e E Z}{2 M v^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \Theta/2}. \tag{4}$$

Dies ist genau die Rutherfordsche Formel[1]).

Wir können unser Resultat als Formel für den differentiellen Wirkungs-Querschnitt umschreiben, indem wir rechter Hand den Raumwinkel $d\Omega$ hinzufügen, in den hinein die Streuung erfolgen soll: Gl. (4) war ja ausdrücklich für die „Einheit des Raumwinkels", also für $d\Omega = 1$ gerechnet. Man erhält so statt (4):

$$d Q = \left(\frac{e E Z}{2 M v^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \Theta/2}. \tag{4a}$$

Wie unsere Darstellung zeigt, gehört die Streuung am nackten Kern nicht zu den Störungs-Problemen, sondern hätte bereits an das Kepler-Problem in Kap. II angeschlossen werden können. Dagegen ist die jetzt vorzunehmende Erweiterung der Streuformel auf Atome mit Elektronen-Schalen nur durch Störungsrechnung zu gewinnen. Wir werden dabei die Bornsche Methode aus § 5 zugrunde legen. Dabei empfiehlt es sich, nach dieser Methode als Vorbereitung nochmals den nackten Kern zu betrachten, den wir uns im Nullpunkt der Koordinaten fixiert denken. Der Zusammenstoß zwischen unserer Partikel (z. B. α-Teilchen) und dem Kern ist notwendigerweise elastisch. Wir haben uns daher bei der Berechnung des Wirkungs-Querschnitts auf Gl. (5. 14a) zu stützen, in der $\varphi(q)$ die Wellenfunktion des Atoms, also in unserem Falle die des Kerns bedeutet. Wegen der Fixierung desselben ist, wenn wir überhaupt von einer Wellenfunktion des Kerns sprechen wollen, sicher $\varphi(q) = 0$ für $q > 0$, aber

$$\int \varphi^*(q)\, \varphi(q)\, d q = 1 \quad \text{und} \quad \int \varphi^*(q)\, V(\mathfrak{r}, q)\, \varphi(q)\, d q = V(\mathfrak{r}, 0). \tag{5}$$

Die hier auftretende Wechselwirkung V zwischen unserer Partikel im Punkt $\mathfrak{r}$ mit dem Kern im Punkt 0 ist aber die Coulombsche:

$$V(\mathfrak{r}, 0) = \frac{-e E Z}{r}. \tag{5a}$$

Daher schreibt sich Gl. (5. 14a) zunächst

$$C_{00} = -e E Z \int \frac{d\mathfrak{r}}{r}\, e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})}. \tag{6}$$

[1]) Die Streuformel bei Nicht-Coulombschem Kernfelde, z. B. für eine Gamowsche Potentialmulde, wird diskutiert von Th. Sexl, Zeitschr. f. Phys. **67**, 766 (1931).

$\vec{k}$ ist der Wellenzahl-Vektor der gestreuten Welle, $\vec{k}_0$ derjenige der einfallenden Welle. Beim elastischen Stoß ist

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = k. \tag{6a}$$

Mit Rücksicht auf Fig. 24 setzen wir

$$\vec{k} = k\,\mathfrak{e}, \quad \vec{k}_0 = k\,\mathfrak{e}_0, \tag{6b}$$

Fig. 24. Streuung eines Bündels α-Strahlen durch einen in O befindlichen Atomkern

wo $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{e}_0$ Einheitsvektoren sind. Die Integration in (6) läßt sich leicht ausführen in einem passend gewählten Polarkoordinaten-System, dessen Polarachse OA parallel dem Differenzvektor $\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}$ liegt. Die Koordinaten des Integrations-Punktes $\mathfrak{r}$ in diesem System seien r, ϑ, φ mit

$$r = |\mathfrak{r}|, \quad \vartheta = \measuredangle AOQ, \quad \varphi = \measuredangle \text{ um } OA. \tag{6c}$$

Dann wird einfach

$$(\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}, \mathfrak{r}) = |\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}|\, r \cos\vartheta.$$

Nach der Figur ist aber $|\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}|$ Grundlinie eines gleichschenkligen Dreiecks, dessen Winkel in O gleich Θ ist ($\Theta = \measuredangle XOP$ = Beugungswinkel oder Streuungswinkel) und dessen beide Schenkel 1 sind. Also

$$|\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}| = 2\sin\frac{\Theta}{2}, \quad (\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}, \mathfrak{r}) = 2r\sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta. \tag{6d}$$

Man erhält so

$$C_{00} = -2\pi e E Z \int_0^\infty r\,dr \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{2ikr\sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta}. \tag{7}$$

Ausführung der Integration nach ϑ gibt

$$(7\text{a}) \qquad C_{00} = -\frac{2\pi e E Z}{k \sin \Theta/2} \int_0^\infty dr \sin qr, \qquad q = 2k \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Aber dieses Integral konvergiert nicht.

Um die Konvergenz zu erzwingen, kann man mit Wentzel[1]) formal einen „Konvergenzfaktor"

$$e^{-pr}, \quad p \to 0$$

hinzufugen und nach erfolgter Integration $p \to 0$ gehen lassen. Man erhält dann

$$\int_0^\infty dr\, e^{-pr} \sin qr = \frac{q}{p^2 + q^2} = \frac{1}{q} \text{ fur } p \to 0$$

und es entsteht aus (7a), vgl. auch (5.14)

$$(7\text{b}) \qquad C_{00} = \frac{-\pi e E Z}{k^2 \sin^2 \Theta/2} = \frac{2\pi h^2}{M} \frac{e E Z}{2 M v^2 \sin^2 \Theta/2}.$$

Die Gl. (5.16) gibt dann, auf den elastischen Stoß spezialisiert, wieder genau die Rutherfordsche Formel, nämlich

$$(8) \qquad dQ = |C_{00}|^2 \left(\frac{M}{2\pi h^2}\right)^2 d\Omega = \left(\frac{e E Z}{2 M v^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \Theta/2}.$$

Dieses Resultat ist nicht selbstverständlich, da das Bornsche Verfahren, wie wir wissen, nur eine Naherung fur große Geschwindigkeiten ist, während die Rutherford-Formel, wie wir betonten, beim nackten Kern exakt gilt.

B. Erweiterung der Rutherford-Formel fur ein neutrales Atom

Fur einen Kern mit einer ihn vollständig abschirmenden Elektronen-Hülle fällt die Konvergenz-Schwierigkeit fort. Wir denken uns die Dichte der Elektronen-Hulle fest gegeben durch $\varrho\,(\mathfrak{r}')$. Damit verlassen wir allerdings den allgemeinen Standpunkt der Bornschen Näherung, von dem aus, vgl. den Anfang von § 5, die Freiheitsgrade des Atoms in die Störungsrechnung mit einbezogen werden sollten. Unsere feste Hülle hat keine Freiheitsgrade mehr und unser Störungsproblem spielt sich im dreidimensionalen Raum der stoßenden Partikel ab. Bei den elastischen Stößen, auf die wir uns hier beschränken, ist diese Vereinfachung möglich, bei den unelastischen nicht.

[1]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **40**, 590 (1927).

Die Wechselwirkung der Partikel E mit dem Atom schrieben wir früher $V(\mathfrak{r}, q)$. Wir setzen jetzt $q = \mathfrak{r}' =$ einer beliebigen Stelle der Hülle und haben, wenn wir uns an dieser Stelle ein Elektron (Ladung e) denken:

$$V(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \frac{eE}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}.$$

Ferner bedeutet jetzt in den Gln. (5) $\varphi^*(q)\,\varphi(q)\,dq$ die im Volumen-Element $d\mathfrak{r}'$ der Hülle enthaltene Teilchendichte $\varrho(\mathfrak{r}')\,d\mathfrak{r}'$. Das zweite Integral (5), soweit es von der Elektronenhülle herrührt, wird also

(9) $$eEV_1, \quad V_1 = \int \frac{\varrho(\mathfrak{r}')\,d\mathfrak{r}'}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}.$$

Indem man den Beitrag (5a) des Kerns hinzufügt, hat man im ganzen

(9a) $$\int \varphi^*(q)\,V(\mathfrak{r}, q)\,\varphi(q)\,dq = eEU, \quad U = \frac{Z}{r} - V_1.$$

Das Potential V_1 läßt sich bei allgemein gelassenem ϱ natürlich nicht elementar ausrechnen. Aber es gilt für V_1 die Differentialgleichung

$$\Delta V_1 = -4\pi\varrho$$

und daher auch (außer für $r = 0$)

(10) $$\Delta U = -4\pi\varrho.$$

Nun kommt es uns nicht auf V_1 oder U selbst an, sondern nach (5. 14a) auf

(11) $$C_{00} = -eE\int d\mathfrak{r}\, e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})}\, U.$$

Dieses Integral läßt sich aber nach dem Greenschen Satze umformen. Wir bemerken, daß

(12) $$u = e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})}$$

der Differentialgleichung genügt:

(12a) $$\Delta u + |\vec{k} - \vec{k}_0|^2 u = 0,$$

wobei noch wegen (6a, c, d) gilt

$$|\vec{k} - \vec{k}_0|^2 = k^2|\mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}|^2 = 4k^2\sin^2\Theta/2.$$

Wir haben also mit Rücksicht auf (12a)

(12b) $$\int d\mathfrak{r}\,u\,U = -\frac{1}{4k^2\sin^2\Theta/2}\int d\mathfrak{r}\,\Delta u\,U.$$

Nach dem Greenschen Satz wird aber

(12c) $$\int d\mathfrak{r}\,\Delta u\,U = \int d\mathfrak{r}\,u\,\Delta U + 4\pi Z,$$

das Zusatzglied $4\pi Z$ der Singularität von U im Nullpunkte entspricht. Indem wir die Gln. (11) und (12b, c) zusammenfassen, haben wir

$$C_{00} = \frac{-eE}{4k^2 \sin^2 \Theta/2}\left(4\pi Z + \int d\mathfrak{r}\, u\, \Delta U\right),$$

also mit Rücksicht auf (10):

$$C_{00} = \frac{-\pi e E}{k^2 \sin^2 \Theta/2}(Z - F) \tag{13}$$

mit der Abkürzung

$$F = \int d\mathfrak{r}\, \varrho(\mathfrak{r})\, e^{ik(\mathfrak{e} - \mathfrak{e}_0,\, \mathfrak{r})}. \tag{14}$$

Diese Größe F heißt „Atomform-Faktor". Sie ist ursprünglich für die Probleme der Röntgen-Strahlung eingeführt und wird uns in diesem Zusammenhang in Kap. VIII wieder begegnen. Auch dann, wenn die Dichte etwa kugelsymmetrisch verteilt ist $(\varrho(\mathfrak{r}) = \varrho(r))$, ist F keine reine Zahlengröße, sondern hängt noch von dem Winkel zwischen Einfalls-Richtung $\mathfrak{e}_0$ und Streu-Richtung $\mathfrak{e}$ ab.

Unser Wert (13) für C_{00} unterscheidet sich von dem früheren Werte (7b) nur dadurch, daß $Z - F$ an die Stelle von Z getreten ist. Dieselbe Substitution ist daher auch an der Formel (8) vorzunehmen. Der Streu-Querschnitt für ein neutrales Atom ist in Rutherford-ähnlicher Weise dargestellt durch:

$$dQ = \left(\frac{eE(Z - F)}{2Mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \Theta/2}. \tag{15}$$

Diese Formel rührt von Mott[1]) her.

Wir bemerken ausdrücklich, daß eine Konvergenz-Schwierigkeit jetzt nicht auftrat, daß also das etwas gewaltsame Mittel eines „Konvergenz-Faktors" unnötig wurde. In der Tat verschwindet die Differenz U zwischen dem Kernpotential Z/r und dem Potential V_1 der Elektronenhülle bei einem neutralen Atom in solchem Maße für $r \to \infty$, daß die Konvergenz des Integrals (11) gesichert ist.

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 658 (1930). Im „Ergänzungsband" S. 227 wurde auf Grund eines sehr speziellen Atom-Modells eine Formel abgeleitet, die eine viel stärkere Abweichung vom Rutherfordschen Gesetz ergab und durch Streu-Versuche von F. Kirchner (Elektronen-Strahlen an Neon) bestätigt zu werden schien. Herr Kirchner sieht aber, wie er mir freundlichst mitteilt, seine damaligen statistischen Reihen nicht mehr als beweisend an. Die neueren Arbeiten, insbesondere die der Cambridger Schule, bestätigen im allgemeinen die obige Formel von Mott innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches (v nicht zu klein!). Näheres hierzu vgl. in dem schon S. 392 zitierten Buch von Mott und Massey, Kap. IX.

Allerdings ist speziell für α-Strahlen unsere Erweiterung (15) der Rutherford-Formel im allgemeinen gegenstandslos, weil wegen des extrem großen Wertes von $k = Mv/\hbar$ der Atomform-Faktor extrem klein wird und gegen Z im allgemeinen vernachlässigt werden kann. „Im allgemeinen" bedeutet hier für $\Theta \neq 0$. Für $\Theta = 0$ merzt das Hinzutreten von F zu Z einen Schönheitsfehler der Rutherford-Formel aus, nämlich deren Unendlichwerden für $\Theta = 0$.

Entwickelt man nämlich die Exponential-Funktion in (14) mit Rücksicht auf (6d) für kleine Θ in eine Potenzreihe, so hat man (ϱ als sphärisch symmetrisch angenommen):

$$(16) \qquad F = \int d\tau\, \varrho(r) - 2\,k^2 \sin^2\frac{\Theta}{2} \int d\tau\, \varrho(r)\, r^2 + \cdots.$$

Hier ist das erste Glied gleich der Elektronenzahl Z, das Integral im zweiten Gliede ist eine Art Trägheitsmoment der Elektronen-Verteilung und kann gleich $Z a^2$ gesetzt werden (a = „Trägheitsradius"). Aus (16) folgt dann

$$(Z - F)^2 = (2\,k^2 a^2 Z)^2 \sin^4 \Theta/2 + \cdots,$$

so daß sich beim Einsetzen in (15) der Nenner $\sin^4 \Theta/2$ in der Tat heraushebt.

Dasselbe gilt von Elektronen-Strahlen ($M = m$, $E = e$), wo aber F wegen des im allgemeinen kleineren Wertes von k auch für $\Theta \gtrsim 0$ nicht neben Z zu vernachlässigen ist. Wie bereits in Anm. 1 von S. 398 bemerkt wurde, gibt hier die Gl. (15) eine im großen und ganzen befriedigende Darstellung des experimentellen Tatbestandes, bei nicht zu kleinem v. Im letzteren Falle treten die S. 388, Anm. 1 genannten Besonderheiten auf, die eine viel speziellere Analyse erfordern.

C. Korpuskulare Ableitung der Rutherfordschen Formel

Der folgende Weg, der sich an Bd. I, S. 274 anschließt, dürfte besonders bequem sein. Die verlängerte Anfangsrichtung des Teilchens gehe im Abstand p am Nullpunkt, d. h. am Orte des ablenkenden Kerns vorbei; man nennt p den „Stoßparameter". Wir schreiben Flächen- und Energiesatz in ebenen Polarkoordinaten r, φ (vgl. Fig. 25) hin:

$$(17) \qquad r^2 \dot\varphi = p\, v, \qquad \frac{M}{2}(\dot r^2 + r^2 \dot\varphi^2) + \frac{e E Z}{r} = \frac{M}{2} v^2.$$

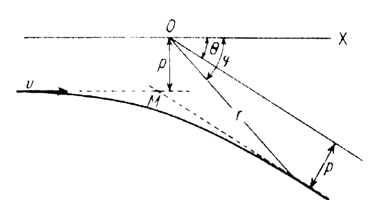


Fig. 25. Ablenkung einer α-Strahl-Partikel durch einen Kern nach der klassischen Mechanik.

$p\,v$ ist der anfängliche Impuls,

$\frac{M}{2}v^2$ die anfängliche kinetische Energie des α-Teilchens in unendlich großem Kernabstand. Man klammere $\dot{\varphi}^2$ in der zweiten Gleichung (17) aus und ersetze es nach der ersten Gleichung; ferner betrachte man φ als unabhängige, $s = 1/r$ als abhängige Variable. Es entsteht:

$$\frac{M}{2}p^2 v^2\left[\left(\frac{ds}{d\varphi}\right)^2 + s^2\right] - eEZs = \frac{M}{2}v^2.$$

Um eine lineare Differentialgleichung zu bekommen, differentiiere man nach φ und hebe den gemeinsamen Faktor $ds/d\varphi$ heraus: man erhält:

$$\frac{d^2 s}{d\varphi^2} + s = C, \qquad C = \frac{eEZ}{Mp^2 v^2}. \tag{18}$$

Die allgemeine Lösung lautet:

$$s = C + A\cos\varphi + B\sin\varphi. \tag{18a}$$

Der Anfangszustand $\varphi = \pi$, $s = 0$ (vgl. die Figur) liefert:

$$A = C. \tag{18b}$$

Ferner ist im Anfangszustand $y = r\sin\varphi = p$, also:

$$\frac{1}{p} = \left(\frac{s}{\sin\varphi}\right)_{\varphi=\pi} = C\left(\frac{1+\cos\varphi}{\sin\varphi}\right)_{\varphi=\pi} + B, \tag{18c}$$

mithin, da das Glied mit C verschwindet:

$$B = \frac{1}{p}. \tag{18d}$$

Die End-Asymptote verlaufe unter dem Winkel $\varphi = \Theta$. Dann zeigt (18a) mit (18d):

$$C(1+\cos\Theta) = -\frac{1}{p}\sin\Theta,$$

$$\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2} = -\frac{1}{Cp} = \frac{Mpv^2}{eEZ}. \tag{19}$$

(18a) ist die Polargleichung der Hyperbel, O ihr (äußerer) Brennpunkt: der Mittelpunkt M ist in der Figur als Asymptoten-Schnittpunkt konstruiert.

Die Zahl der Teilchen, die pro Flächeneinheit einfallen, sei n; dann fallen in den um die Einfallsrichtung beschriebenen Hohlzylinder mit dem inneren und äußeren Radius p und $p + dp$ ein

$$dN = n\,2\pi p\,dp \tag{20}$$

Teilchen. Diese werden in einen Hohlkegel mit dem inneren und äußeren Mantel Θ und $\Theta + d\Theta$ gestreut. Wir nennen den räumlichen Winkel, der zu diesem Hohlkegel gehört, $d\Omega$; es ist also

$$d\Omega = 2\pi\sin\Theta\,d\Theta. \tag{20a}$$

Aus (19) folgt die Beziehung:

$$p^2 = \left(\frac{e E Z}{M v^2}\right)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{\Theta}{2}.$$

Daraus durch Differentiation:

$$p\, d p = \frac{1}{2} \left(\frac{e E Z}{M v^2}\right)^2 \frac{\operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2}\, d\Theta}{\sin^2 \frac{\Theta}{2}}. \tag{20b}$$

Einsetzen in (20) und Elimination von $d\Theta$ mittels (20b) liefert:

$$d N = \frac{n}{2} \left(\frac{e E Z}{M v^2}\right)^2 \frac{\operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2}\, d\Omega}{\sin \Theta \sin^2 \frac{\Theta}{2}}. \tag{20c}$$

Ersetzen wir hierin $\sin\Theta$ durch $2 \sin\frac{\Theta}{2} \cos\frac{\Theta}{2}$ und gehen zum Verhältnis der abgelenkten zu den einfallenden Teilchen, d. h. zum Wirkungsquerschnitt

$$d Q = \frac{d N}{n} \tag{21}$$

über, so haben wir direkt die Rutherford-Formel:

$$d Q = \left(\frac{e E Z}{2 M v^2}\right)^2 \frac{d \Omega}{\sin^4 \Theta/2}. \tag{22}$$

§ 7

Gitterbeugung, Kristall-Interferenzen von Elektronen-Wellen

In der gewöhnlichen Optik unterscheidet man bekanntlich die Beugung am einzelnen Objekt (Spalt, Scheibe ...) von der Beugung an einem System regelmäßig angeordneter Objekte (Strichgitter, Kreuzgitter, Raumgitter). Die beiden vorangehenden Paragraphen behandelten die Beugung der Materiewellen am einzelnen Hindernis (Kern, Atom). Wir wenden uns jetzt zur Gitterbeugung, d. h. zur Beugung der Materie-Wellen in Kristallen.

Die ersten Versuche über diesen faszinierenden Gegenstand, der wie kein anderer die Dualität Materie und Welle zur Anschauung bringt, verdanken wir bekanntlich Davisson und Germer[1]. Es handelte sich um die

[1]) C. J. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705 (1927); vgl. auch Nature **119**, 558 (1927) und Proc. Nat. Acad. **14**, 317 (1928), sowie die früheren Versuche von Davisson und Kunsman, Phys. Rev. **22**, 242 (1923). Die im Text gegebene Theorie rührt von H. Bethe her, Ann. d. Phys. **87**, 55

Beugung von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit an einem Einkristall von Nickel. Die beobachteten Beugungs-Phänomene sind richtige Laue-Flecke, deren Anordnung die Symmetrie des Einkristalls widerspiegelt, wie bei der Beugung von Röntgenstrahlen. Ebenso eindrucksvoll sind die späteren Versuche an dunnen Metall-Folien von mikrokristalliner Struktur: die ersten Aufnahmen dieser Art veröffentlichte G. P. Thomson[1]). Die beobachteten Beugungs-Phanomene entsprechen genau den Debye-Scherrer-Ringen der Röntgen-Analyse.

Die schönsten und mannigfachsten Beugungsbilder aber hat S. Kikuchi[2]) an Glimmer erhalten und zwar mit Elektronen hoher Geschwindigkeit. Je nach der Dicke der Glimmerplättchen entstehen zweidimensionale Netze vom Charakter der Kreuzgitter-Beugung, richtige Laue-Diagramme oder kompliziertere, von hellen und dunklen Linien durchsetzte Gebilde. Wir werden uns hier auf einige Bemerkungen zur Theorie der Anordnung von Davisson und Germer beschränken und verweisen im ubrigen auf die eingehende Darstellung von E. Fues[3]) uber das Gesamtgebiet dieser Erscheinungen.

Ein Strahl von Elektronen homogener Geschwindigkeit im Vakuum fällt senkrecht auf die Oberfläche des Ni-Kristalls (Oktaederfläche 111): beobachtet wurde auf der Einfallsseite, und zwar elektrometrisch. Die Spannung der Elektronenrohre variierte bei den einzelnen Versuchen zwischen 30 und 370 Volt.

Bei 100 Volt Spannung betragt die Geschwindigkeit, wie bekannt,

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m}V \cdot 10^8} = 6 \cdot 10^8 \, \mathrm{cm/sec}.$$

Nach der de Broglieschen Formel berechnet sich daraus:

$$\lambda = 1{,}2 \cdot 10^{-8} \, \mathrm{cm} = 1{,}2 \, \text{Å}.$$

Man kann diese Berechnung ubrigens in die mnemotechnische Formel zusammenfassen:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}. \tag{1}$$

(1928) (Diss. Munchen); vgl. auch die vorlaufigen Noten in den Naturwiss. **15**, 786 (1927) und besonders **16**, 333 (1928). Schon 1925 hat W. Elsasser [Naturwiss. **13**, 711 (1925)] die Versuche von Davisson und Kunsman durch Interferenz von de Broglie-Wellen gedeutet.

[1]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 600 (1928); **119**, 651 (1928).

[2]) S. Kikuchi, Japanese Journ. of Physics **5**, 83 (1928); vgl. auch seinen zusammenfassenden Bericht Phys. Zeitschr. **31**, 777 (1930).

[3]) Handbuch der Experimental-Physik, Erg.-Bd. II. Leipzig 1935.

V in Volt, λ in Å-Einheiten gerechnet. Dem angegebenen Spannungs-Bereich entspricht hiernach eine Variation der Wellenlänge zwischen 2,2 und 0,6 Å.

Im folgenden werden wir die „Wellenlänge in Luft" mit Λ bezeichnen und von der Wellenlänge λ im Kristall unterscheiden. Das Verhältnis beider ist der „Brechungsindex", den wir hier mit μ bezeichnen wollen:

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda}. \tag{2}$$

Während der Brechungsindex für Röntgenstrahlen fast genau gleich 1 ist (nur die Erscheinung der Total-Reflexion bei nahezu streifender Inzidenz zeigt, daß er um wenige Millionstel kleiner als 1 ist), ergeben die Versuche von Davisson und Germer bei richtiger Interpretation, daß der Brechungsindex für Elektronenwellen merklich größer als 1 ist. Dieser Umstand liefert den Schlüssel zur quantitativen Diskussion der Versuche.

Wir gehen von den Grundgleichungen der Laueschen Theorie der Gitter-Interferenzen, Bd. I, Kap. IV, Gl. (1.3) aus:

$$\begin{cases} a\,(\alpha - \alpha_0) = n_1 \lambda, \\ b\,(\beta - \beta_0) = n_2 \lambda, \\ c\,(\gamma - \gamma_0) = n_3 \lambda. \end{cases} \tag{3}$$

Die Koordinatenachsen, auf die sich die Richtungskosinus $\alpha\,\beta\,\gamma$ und $\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0$ des gebeugten und einfallenden Strahles sowie die Achseneinheiten $a\,b\,c$ und Ordnungszahlen der Interferenz $n_1\,n_2\,n_3$ beziehen, sind senkrecht zueinander vorausgesetzt und sollen 1, 2, 3 genannt werden.

Die Richtungen 1 und 2 seien in der begrenzenden Oktaeder-Ebene, die Richtung 3 also als Oktaeder-Normale gewählt. Nickel kristallisiert wie so viele Metalle kubisch-flächenzentriert. In der Oktaeder-Ebene bilden die Ni-Atome ein Netz von gleichseitigen Dreiecken. Wir können 1 als Seite, 2 als Höhe eines dieser gleichseitigen Dreiecke wählen. Die Gln. (3) beziehen sich auf das Innere des Kristalls, wie die Bezeichnung λ andeutet. Dagegen spielen sich die Beobachtungen im Äußeren des Kristalls ab. Wir wollen daher die Gln. (3) in solche Größen umsetzen, die zum Kristall-Äußeren gehören.

Ebenso wie zwischen λ und Λ müssen wir zwischen den Winkeln ϑ, φ im Innern und Θ, Φ im Äußeren unterscheiden. Wir setzen:

$$\begin{cases} \alpha = \sin\vartheta\,\cos\varphi, & \beta = \sin\vartheta\,\sin\varphi, & \gamma = \cos\vartheta, \\ \alpha_0 = \sin\vartheta_0\,\cos\varphi_0, & \beta_0 = \sin\vartheta_0\,\sin\varphi_0, & \gamma_0 = \cos\vartheta_0. \end{cases} \tag{4}$$

Nach dem Brechungs-Gesetz gilt für den Übergang Luft ⇄ Kristall sowohl beim einfallenden[1]) wie beim gebeugten Strahl:

$$(5)\qquad \frac{\sin\Theta_0}{\sin\vartheta_0} = \frac{\sin\Theta}{\sin\vartheta} = \mu, \quad \Phi_0 = \varphi_0, \quad \Phi = \varphi.$$

Daraufhin ergibt sich aus (3), wenn man ϑ, φ, λ durch Θ, Φ, Λ ausdrückt:

$$(6)\qquad \begin{cases} a\left(\frac{\sin\Theta}{\mu}\cos\Phi - \frac{\sin\Theta_0}{\mu}\cos\Phi_0\right) = n_1\frac{\Lambda}{\mu}, \\ b\left(\frac{\sin\Theta}{\mu}\sin\Phi - \frac{\sin\Theta_0}{\mu}\sin\Phi_0\right) = n_2\frac{\Lambda}{\mu}, \\ c\left(\sqrt{1-\frac{\sin^2\Theta}{\mu^2}} - \sqrt{1-\frac{\sin^2\Theta_0}{\mu^2}}\right) = n_3\frac{\Lambda}{\mu}. \end{cases}$$

Aus den beiden ersten Gleichungen hebt sich der Brechungsindex μ heraus; sie lauten dann in den Λ, Θ, Φ genau so, wie die Gln. (3) in den λ, ϑ, φ. Das heißt: die Beugung an dem Kreuzgitter, das in der begrenzenden Oberfläche aus den Richtungen 1, 2 gebildet wird, geht ebenso vor sich, wie bei Röntgenstrahlen der Wellenlänge Λ, d. h. so, als ob der Brechungsindex $\mu = 1$ wäre. In der dritten Gleichung (6) dagegen kommt μ wesentlich vor; sie wird von der dritten Gl. (3) verschieden. Daraus folgt, daß die Kristall-Dimensionen in der Tiefen-Richtung 3 verzerrt erscheinen müssen, wenn man sie wie bei Röntgenstrahlen, d. h. ohne Rücksicht auf den Brechungsindex μ berechnet. Gerade dies haben D. und G. aus ihren Versuchen geschlossen: Übereinstimmung mit den allgemeinen Beziehungen zwischen Wellenlänge und Neigung, wie sie beim Oberflächen-Gitter aus den ersten beiden Laueschen Gleichungen folgen, Verschiedenheit bezüglich Auswahl der Wellenlängen, die erst durch das Hinzukommen der dritten Laueschen Gleichung, d. h. durch den Raumgitter-Effekt bestimmt wird. Diese letztere Unstimmigkeit gegenüber dem entsprechenden Röntgenstrahl-Versuch hatten D. und G. provisorisch dahin formuliert, daß eine scheinbare Kontraktion des Kristall-Gitters nach der Tiefen-Dimension um 70% auftrete.

Wir wollen uns zunächst theoretisch über den Grund dieser scheinbaren Verzerrung orientieren. Dazu dient die Schrödinger-Gleichung, die wir für unsere gegenwärtigen Zwecke so schreiben wollen:

$$(7)\qquad \Delta\psi + \frac{2m|e|}{\hbar^2}(W+V)\psi = 0.$$

---

[1]) Nach dem, was oben über die Einfallsrichtung gesagt wurde, ist in der D.- und G.-Versuchen $\Theta_0 = 0$. Doch ist es übersichtlicher, im folgenden mit einem beliebigen Θ_0 zu rechnen.

Die Schreibweise ist gegen früher dahin abgeändert, daß wir den Faktor e im zweiten Gliede der linken Seite hinzugefügt und das Vorzeichen von V umgekehrt haben. Das hat zur Folge, daß jetzt $|e|W$ die Energie des Elektrons, $-|e|V$ seine potentielle Energie an der betreffenden Stelle bedeutet. Mißt man, wie üblich, die Energie des Elektrons in e-Volt, so ist W direkt die Voltzahl und V das elektrische Potential, ebenfalls in Volt gemessen (bis auf den für das Folgende belanglosen Faktor 10^8 bzw. $^1/_{300}$, je nachdem e magnetisch oder elektrisch definiert wird). W ist als Eigenwert-Parameter des Gesamt-Problems einheitlich, hat also denselben Wert im Vakuum und im Kristall, sofern wir nur „elastische Streuung" berücksichtigen, was wir zunächst tun wollen. V dagegen erleidet an der Trennungsfläche eine, wie wir im folgenden vereinfachend annehmen werden, unstetige Änderung. Im Vakuum (außerhalb des Kristalls) ist $V = 0$ zu setzen; im Gitter des Kristalls wird V periodisch veränderlich sein, so jedoch, daß der Mittelwert V_0 von V positiv ist. Denn das Elektron befindet sich im Metall im stabilen Gleichgewicht. Seine potentielle Energie $-|e|V$ muß also hier, verglichen mit dem Äußeren des Kristalls, negativ sein, was ja damit gleichbedeutend ist, daß V_0 positiv wird. Wir können uns das Innere des Metalls als eine „energetische Mulde" für das negative Elektron denken. Man muß Arbeit aufwenden, um ein Elektron aus der Mulde herauszuheben (Richardson-Effekt). Umgekehrt steigert sich die Geschwindigkeit des Elektrons, wenn es von außen in das Metall hineingeschossen wird. Da sich nach der de Broglieschen Grundgleichung die Geschwindigkeiten umgekehrt verhalten wie die Wellenlängen, so wird die Wellenlänge im Innern des Metalls kleiner als die Wellenlänge im Vakuum. Das heißt aber nach (2)

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda} > 1. \tag{7a}$$

Das Metall ist für Elektronenwellen das optisch dichtere Medium. Ein schief einfallender Elektronenstrahl wird der Normale zugebrochen; beim Austritt des Elektronenstrahles aus dem Metall kann Totalreflexion auftreten.

Wir kommen zur numerischen Bestimmung des Brechungsindex. Integriert man Gl. (7) durch den Ansatz der ebenen Welle und ersetzt V durch seinen Mittelwert V_0, so wird die Wellenzahl gleich der Wurzel aus dem Faktor von ψ. Da die Wellenlänge zur Wellenzahl umgekehrt proportional ist, folgt aus (7) sofort:

$$\mu = \frac{\Lambda}{\lambda} = \sqrt{\frac{W + V_0}{W}} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{W}}. \tag{8}$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Gl. (IX) aus Kap. I, § 4, ebenso wie Ungleichung (7a) übereinstimmt mit den dort anschließenden Ungleichungen (IXa). Die Beobachtungen von D. und G. geben die Möglichkeit, μ und damit V_0 empirisch zu bestimmen. Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die einzelnen Beugungs-Maxima richtig gedeutet, d. h. den reflektierenden Netzebenen des Kristall-Innern in richtiger Weise zugeordnet sind. Die in der Tabelle benutzte Zuordnung ist verschieden von derjenigen Zuordnung, die D. und G. ursprunglich (Nature) gaben, und stimmt mit derjenigen überein, die sie in der endgultigen Publikation (Phys. Rev.) alternativ vorschlugen.

W (Volt)	Λ (Å)	λ (Å)	μ	V_0 (Volt)
54	1,67	1,49	1,12	13
106	1,19	1,13	1,06	11,5
160	0,97	0,92	1,05	14
188 } 190 }	0,89	0,85	1,04	15
310	0,70	0,68	1,03	16
370	0 64	0,62	1,03	25

In der ersten Spalte stehen die Voltzahlen für den einfallenden Elektronenstrahl; aus der Gesamtheit der Versuche wurden dabei nur einige Repräsentanten ausgewählt. Die Selektivität des Vorgangs und zugleich die räumliche Natur der Gitterwirkung kommt darin zum Ausdruck, daß jedes Beugungsmaximum nur bei einer bestimmten Geschwindigkeit (eben der in der ersten Spalte angegebenen) auftrat bzw. seine größte Stärke erreichte. Die zweite Spalte gibt die Wellenlänge außerhalb des Kristalls, berechnet nach der de Broglieschen Fundamental-Beziehung. Die dritte Spalte zeigt die davon verschiedene Wellenlänge im Innern des Kristalls, berechnet nach der Laueschen Theorie im Sinne der Gln. (8) (bzw. nach der damit identischen Braggschen Gleichung). Als Quotient von Λ und λ ergibt sich dann der Wert von μ, vierte Spalte: die durchschnittliche Abnahme von μ in der Reihenfolge von oben nach unten (wachsende Geschwindigkeiten) entspricht der Gl. (8), nach der sich ja μ um so mehr der 1 nähern soll, je größer W wird. Gl. (8) zeigt zugleich, wie bei bekanntem μ der Wert von V_0, letzte Spalte der Tabelle, zu berechnen ist. Der Mittelwert von V_0 aus allen Messungen von D. und G. ergibt sich zu 15 Volt.

Dieser Wert ist lehrreich für die Erkenntnis der Natur der Metalle Gibt er uns doch nach obigem direkt die Austritts-Arbeit, die ein Elektron überwinden muß, wenn es aus dem Metall entweichen will, während der

Richardson-Effekt nicht diese Austritts-Arbeit selbst liefert, sondern nur ihren Überschuß gegen die Arbeit desjenigen Druckes, der von den Leitungs-Elektronen im Innern des Metalls auf das austretende Elektron ausgeübt wird. Daß es möglich ist, durch Elektronenstrahl-Versuche die Arbeit V_0 einzeln zu bestimmen, liegt offenbar daran, daß die in das Metall hineingeschossenen Elektronen einem ganz anderen (höheren) Geschwindigkeits-Bereiche angehören als die Leitungs-Elektronen. Dieser Umstand zeigt auch, daß das Pauli-Prinzip, welches die Geschwindigkeits-Verteilung der Leitungs-Elektronen beherrscht, die Bewegung der schnellen, hineingeschossenen Elektronen nicht einschränkt.

Die Tatsache, daß für den Übergang Metall → Vakuum $\mu' = 1/\mu < 1$ ist, läßt Total-Reflexion bei solchen Elektronen vorhersehen, die unter hinreichend kleinem Winkel aus dem Innern des Metalls gegen die Oberfläche auftreffen. In der Tat zeigt sich dies in den Beobachtungen von D. und G.: Gewisse Elektronenstrahlen, die man auf Grund der unkorrigierten Laueschen Theorie erwarten sollte, werden im Außern nicht beobachtet.

Gl. (8) zeigt zugleich, daß bei schnellen Elektronen-Strahlen, $W \gg V_0$, der Brechungsindex μ sich der 1 nähert. Die quantitativen Verhältnisse werden dann denen der Röntgenstrahl-Interferenzen analog. Deshalb kann man die Beugungs-Ringe, die G. P. Thomson (s. oben) und viele andere mit schnellen Elektronen-Strahlen (Größenordnung $W = 30$ kV) aufgenommen haben, genau wie die Debye-Scherrer-Ringe der Röntgen-Spektroskopie auswerten: Man findet dabei tatsächlich in beiden Fällen durchaus dieselben Gitterkonstanten.

Mit dieser Skizze ist aber nur der erste Schritt zu einer vollständigen Theorie der Elektronen-Beugung im Kristall getan. So wie die feineren Züge der Röntgen-Interferenzen durch die kinematische Theorie von Laue noch nicht wiedergegeben werden, sondern die dynamische Theorie von Ewald[1]) erfordern, so muß man auch bei den Elektronen-Interferenzen im Kristall zu einer verfeinerten Theorie fortschreiten. Dazu hat man zunächst das im Metallgitter variable Potential V in eine dreifache Fourier-Reihe zu entwickeln und die Eigenfunktion ψ in entsprechender Form anzusetzen. Die Einführung des Brechungsindex μ läßt sich auf diese Weise in erster Näherung rechtfertigen. In zweiter Näherung findet man eine gewisse Breite für die Reflexions-Maxima und auch eine gewisse Verschiebung ihrer Lage gegenüber der elementaren Theorie. Aus der Schwächung, die die Elektronenwellen durch Reflexion erfahren, berechnet man die Anzahl der Netzebenen, die die Elektronenwelle durchlaufen kann; sie beträgt in

[1]) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519 (1918); vgl. auch Handb. d. Phys. XXIII, 2, 2. Aufl. Berlin, Julius Springer, 1926.

den Versuchen von D. und G. etwa 10 bis 100 Schichten; von der Schwächung der Elektronenwelle durch unelastischen Zusammenstoß mit den Metall-Ionen ist dabei abgesehen. Durch letzteren wird die Zahl der durchlaufenen Schichten weiter verkleinert, im Falle von D. und G. vermutlich stark, da die von ihnen benutzten Geschwindigkeiten für den Anregungs-Prozeß günstig liegen. Schließlich läßt sich auch der Mittelwert des Potentials, also unsere Austritts-Arbeit V_0, rein theoretisch bestimmen, während wir sie oben empirisch aus den Beobachtungen entnommen haben. Dazu ist es nötig, für die Metall-Atome ein wellenmechanisches — mehr oder minder wasserstoffähnliches — Modell zu benutzen. Der so gefundene Wert von V_0 stimmt mit dem obigen Werte, 15 Volt für Nickel, recht gut überein. Näheres über die hier nur angedeutete verfeinerte Theorie enthält die in Anm. 1, S. 401 zitierte Annalenarbeit von H. Bethe und der Artikel desselben Verfassers in Handb. d. Phys. XXIV. 2. 2. Aufl., Nr. 28 u. ff.

§ 8

Die Diracsche Spin-Korrektion als Störung

Ein Störungs-Problem besonderer Art liegt vor, wenn wir versuchen, die Dirac-Gleichung, von der Schrödinger-Gleichung ausgehend, angenähert zu lösen. Dies wird nahegelegt durch den Zusammenhang zwischen der relativistischen Schrödinger-Gleichung und der iterierten Dirac-Gleichung, der in Kap. IV, § 2, Gl. (10), dargelegt wurde. Die linke Seite dieser Gleichung, gleich Null gesetzt, ist die relativistische Schrödinger-Gleichung aus Kap. IV, § 1; sie ist γ-frei. Die rechte Seite, welche die sechs γ-Produkte enthält, nennen wir „Diracsche Spin-Korrektion".

Um das Verfahren praktisch zu machen, werden wir uns auf stationäre Fälle beschränken und das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ gleich Null setzen (reines elektrisches Feld $\mathfrak{E} = -e \operatorname{grad} V$). Dann geht die relativistische Schrödinger-Gleichung (bis auf ein Korrektionsglied mit V^2) der Form nach in die gewöhnliche Schrödinger-Gleichung über, deren Lösung als bekannt angesehen werden darf. Man erhält nämlich mit

$$u = \psi \cdot e^{\frac{i E}{\hbar} t}$$

aus (IV. 2. 10)

$$(1) \qquad \Delta \psi + \frac{1}{\hbar^2 c^2} \{(E - V)^2 - E_0^2\} \psi = \frac{\gamma_4}{\hbar c} (\vec{\gamma} \operatorname{grad} V) \psi.$$

Auf der linken Seite schreiben wir

$$(1a) \qquad \frac{1}{\hbar^2 c^2} \{(E - V)^2 - E_0^2\} = \frac{2E}{\hbar^2 c^2}\left(\frac{E^2 - E_0^2}{2E} - V\right) + \frac{V^2}{\hbar^2 c^2}$$

und setzen, gewissermaßen abkürzend:

$$\frac{E^2 - E_0^2}{2E} = W, \qquad \frac{2E}{\hbar^2 c^2} = \frac{2m}{\hbar^2}. \tag{2}$$

Wir haben dann nach Gl. (1), wenn wir das letzte Glied rechts von (1a) neben die Spinkorrektion setzen:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(W - V)\psi = \frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}\,V)\psi - \frac{V^2}{\hbar^2 c^2}\psi. \tag{3}$$

Links steht die linke Seite der gewöhnlichen unrelativistischen Schrödinger-Gleichung mit den durch (2) definierten Werten von W und m (m bedeutet nach (2) einfach das Massen-Äquivalent des Eigenwertes $E = mc^2$). Um die Größenordnung der Korrektionen auf der rechten Seite zu überblicken, spezialisieren wir V in Coulombscher Art

$$V = \frac{e^2 Z}{r}$$

und erhalten für die rechte Seite mit $\alpha = e^2/\hbar c$:

$$\left(-\alpha Z\gamma_4\left(\vec{\gamma}\,\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) + \alpha^2 Z^2\right)\frac{\psi}{r^2}, \tag{4}$$

also ein Glied erster Ordnung in αZ und ein Glied zweiter Ordnung.

Wir entwickeln jetzt die gesuchte Funktion ψ in eine Reihe, die insbesondere im Coulomb-Falle ebenfalls nach Potenzen von αZ fortschreiten wird:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \cdots \tag{5}$$

Einsetzen in (3) und Vergleich der beiderseitigen Größenordnungen liefert

$$\left\{\begin{aligned} D\psi_0 &= 0, \\ D\psi_1 &= \frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}\,V)\psi_0, \\ D\psi_2 &= \frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}\,V)\psi_1 - \frac{V^2}{\hbar^2 c^2}\psi_0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right. \tag{6}$$

D bedeutet hier den Operator der Schrödinger-Gleichung (3), also, wenn wir die Bedeutung von W und m aus (2) einsetzen:

$$D = \Delta + \frac{1}{\hbar^2 c^2}(E^2 - 2EV - E_0^2). \tag{6a}$$

Das allgemeine Glied der Folge (6) wird ebenso wie das dritte zweigliedrig; es lautet ersichtlich

$$D\psi_n = \frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}\,V)\psi_{n-1} - \frac{V^2}{\hbar^2 c^2}\psi_{n-2}. \tag{6b}$$

Wir zeigen nun, daß wir bei gegebenem ψ_0 die erste Näherung ψ_1 unmittelbar hinschreiben können. Dabei ist es bequem, zunächst eine Hilfsgröße $\vec{\varphi}$ zu bilden, die der γ-freien Gleichung

$$D\vec{\varphi} = \frac{1}{\hbar c} \operatorname{grad} V \cdot \psi_0 \tag{7}$$

genugen soll. Indem man dann setzt

$$\psi_1 = \gamma_4 (\vec{\gamma}\vec{\varphi}), \tag{7a}$$

befriedigt man ersichtlich die zweite Gl. (6). Zur Lösung von (7) machen wir den Ansatz[1] (a verfugbare Konstante)

$$\vec{\varphi} = a \operatorname{grad} \psi_0 \tag{8}$$

und beachten: Alle Terme des Operators D, Gl. (6a), sind mit der Operation des Gradienten vertauschbar, ausgenommen das Glied mit dem Faktor V; es gilt nämlich:

$$D \operatorname{grad} \psi_0 - \operatorname{grad} D\psi_0 = \frac{2E}{\hbar^2 c^2} \operatorname{grad} V \cdot \psi_0. \tag{8a}$$

Hier verschwindet das zweite Glied links wegen der ersten Gl. (6). Wir haben daher, indem wir (8a) mit a multiplizieren und (8) berucksichtigen:

$$D\vec{\varphi} = \frac{2Ea}{\hbar^2 c^2} \operatorname{grad} V \cdot \psi_0. \tag{8b}$$

Daraus folgt durch Vergleich mit (7)

$$a = \frac{\hbar c}{2E}. \tag{8c}$$

Hiermit ist unser spezieller Ansatz (8) gerechtfertigt und die darin vorkommende Konstante a bestimmt.

Die allgemeine Lösung von (7) erhält man nach bekannter Regel, wenn man der speziellen Losung (8) der inhomogenen Gleichung die allgemeine Lösung der homogenen Gleichung uberlagert. Wir nennen diese letztere $\vec{X}$, wobei also gelten soll

$$D\vec{X} = 0. \tag{8d}$$

Die allgemeine Losung von (7) schreibt sich dann

$$\vec{\varphi} = \frac{\hbar c}{2E} \operatorname{grad} \psi_0 + \vec{X}, \tag{8e}$$

[1]) Die ursprüngliche Darstellung dieses Naherungs-Verfahrens war umständlicher. Vgl. A. Sommerfeld und A. W. Maue, Ann. d. Phys. **22**, 629 (1935). Die Bemerkung, daß man den Ansatz (8) unmittelbar verifizieren kann, rührt von H. Welker her. Man vgl. auch ein ähnliches Verfahren in dem S. 392 zitierten Buch von Mott und Massey, S. 51.

und unsere erste Näherung ψ_1 wird nach (7a)

$$\psi_1 = \frac{\hbar c}{2E}\gamma_4 (\vec{\gamma} \operatorname{grad} \psi_0) + \gamma_4 (\vec{\gamma} X). \tag{9}$$

Leider ist es nicht möglich, auf diesem Wege fortzufahren und die nächste Näherung ψ_2 in ahnlich einfacher Form zu berechnen. Vielmehr fuhrt diese bereits auf Integral-Darstellungen, die nicht mehr elementar auszuwerten sind.

Bisher wurde der Eigenwert E in der Dirac-Gleichung (1) als bekannt angesehen. Dies ist im kontinuierlichen Spektrum berechtigt, wo der Wert von E beliebig vorgeschrieben werden kann, aber nicht im diskreten[1]). Wir müssen daher in diesem Falle gleichzeitig mit der sukzessiven Approximation der Eigenfunktion ψ auch eine solche des Eigenwertes E vornehmen, ahnlich wie in der allgemeinen Störungstheorie von § 1, Gl. (4a)

$$\begin{cases} \psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \cdots \\ E = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots \end{cases} \tag{10}$$

Dementsprechend haben wir das Energie-Glied in (1) anders als oben, Gl. (1a), zu entwickeln, namlich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \text{(10a)} \quad & \frac{1}{\hbar^2 c^2} \{(E - V)^2 - E_0^2\} \\ & = \frac{1}{\hbar^2 c^2} \{\varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0 V - E_0^2 \mid + 2(\varepsilon_0 - V)\varepsilon_1 \mid \\ & \qquad + 2(\varepsilon_0 - V)\varepsilon_2 + \varepsilon_1^2 + V^2 \mid + \cdots\}. \end{aligned}$$

Hier haben wir durch die senkrechten Striche diejenigen Glieder voneinander abgetrennt, die wir in nullter, erster, ... Näherung berucksichtigen werden. Statt der Folge (6) erhalten wir auf diese Weise

$$\begin{cases} D\psi_0 = 0, \\ D\psi_1 = \left\{\frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma} \operatorname{grad} V) - \frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2 c^2}(\varepsilon_0 - V)\right\}\psi_0, \\ D\psi_2 = \left\{\frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma} \operatorname{grad} V) - \frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2 c^2}(\varepsilon_0 - V)\right\}\psi_1 \\ \qquad - \frac{1}{\hbar^2 c^2}\{2(\varepsilon_0 - V)\varepsilon_2 + \varepsilon_1^2 + V^2\}\psi_0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases} \tag{11}$$

[1]) Vgl. hierzu auch G. Araki, Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku 3, Nr. 47—49 (1935).

Der Differential-Ausdruck D, der wie vorher in der ganzen Folge denselben Wert hat, bedeutet ähnlich wie in (6a):

$$D = \Delta + \frac{1}{\hbar^2 c^2}(\varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0 V - E_0^2), \tag{11a}$$

die Anzahl der Glieder steigt jetzt in den aufeinanderfolgenden Gleichungen sukzessiv an.

Wir wollen zeigen, daß $\varepsilon_1 = 0$ sein muß. Dazu stützen wir uns auf den allgemeinen Satz von S. 343: Die rechte Seite jeder unserer inhomogenen Gleichungen muß, damit dieselbe eine stetige Lösung habe, zu den Lösungen der homogenen Gleichung, also in unserem Falle zu ψ_0, „orthogonal" sein. Das besagt, angewandt auf die zweite Gl. (11):

$$\frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2 c^2}\int \psi_0^* (\varepsilon_0 - V)\,\psi_0\, d\tau = \frac{\gamma_4}{\hbar c}\left(\vec{\gamma}, \int \psi_0^* \operatorname{grad} V\, \psi_0\, d\tau\right). \tag{12}$$

Hier verschwindet die rechte Seite. Wir schließen dies aus dem Impulssatz und der im stationären Fall daraus fließenden Folgerung $\overline{\operatorname{grad} V} = 0$, Gl. (III. 2. 17a), welche mit dem Verschwinden der rechten Seite von (12) gleichbedeutend ist.

Somit ergibt Gl. (12):

$$\varepsilon_1 \int \psi_0^* (\varepsilon_0 - V)\,\psi_0\, d\tau = 0 \tag{13}$$

Also ist in der Tat

$$\varepsilon_1 = 0. \tag{13a}$$

Denn das Integral in (13) kann nicht verschwinden. Vielmehr zeigen wir, daß es das Normierungs-Integral für ψ_0 darstellt.

Wir betrachten zu dem Ende zwei Lösungen ψ und ψ' der Differentialgleichung $D = 0$, die zu den Eigenwerten E und E' gehören. Dann gilt

$$0 = \psi' \Delta \psi - \psi \Delta \psi' + \frac{2}{\hbar^2 c^2}(E - E')\left(\frac{E + E'}{2} - V\right)\psi\psi' = 0.$$

Hieraus folgt durch Integration über den Koordinatenraum unter Anwendung des gewöhnlichen Greenschen Satzes:

$$(E - E')\int \left(\frac{E + E'}{2} - V\right)\psi\psi'\, d\tau = 0. \tag{14}$$

Wir haben also für $E' \neq E$ die Orthogonalitäts-Bedingung in der Form

$$\int \left(\frac{E + E'}{2} - V\right)\psi\psi'\, d\tau = 0. \tag{14a}$$

In analoger Form haben wir die Normierungs-Bedingung anzusetzen, indem wir $E' = E$, $\psi' = \psi^*$ machen. Es entsteht:

$$\int (E - V)\,\psi\psi^*\, d\tau = \text{Const} = E_0. \tag{14b}$$

Dabei haben wir die Const so bestimmt, daß beim Übergang zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung ($E/E_0 \to 1$, $V/E_0 \to 0$) das Normierungs-Integral die gewohnte Form

$$\int \psi \, \psi^* \, d\tau = 1 \tag{14c}$$

annimmt. Offenbar rührt der Unterschied zwischen (14b) und (14c) daher, daß in unserem Differential-Ausdruck D der Eigenwert E quadratisch, in der Schrödinger-Gleichung dagegen linear vorkommt.

Auf Grund der nunmehr vollständig bewiesenen Gl. (13a) vereinfacht sich das System (11) zu:

$$\tag{15} \begin{cases} D\,\psi_0 = 0, \\ D\,\psi_1 = \dfrac{\gamma_4}{h\,c}\,(\vec{\gamma}\,\text{grad}\,V)\,\psi_0, \\ D\,\psi_2 = \dfrac{\gamma_4}{h\,c}\,(\vec{\gamma}\,\text{grad}\,V)\,\psi_1 - \dfrac{1}{h^2\,c^2}\left(2\,(\varepsilon_0 - V)\,\varepsilon_2 + V^2\right)\psi_0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Die zweite Gleichung stimmt jetzt mit der zweiten Gleichung des Systems (6) überein. Daraus schließen wir, daß an der früheren Berechnung von ψ_1, Gl. (9), auch im diskreten Spektrum nichts zu ändern ist.

Auf die dritte Gl. (15) wenden wir wieder unseren Orthogonalitäts-Satz an (Multiplikation der rechten Seite mit ψ_0^* und Integration über den Koordinatenraum). Indem wir Gl. (14b) mit $E = \varepsilon_0$ berücksichtigen, finden wir

$$\tag{15a} \frac{2\,E_0}{h^2\,c^2}\,\varepsilon_2 = \frac{\gamma_4}{h\,c}\int \psi_0^*\,(\vec{\gamma}\,\text{grad}\,V)\,\psi_1\,d\tau - \frac{1}{h^2\,c^2}\int \psi_0^*\,V^2\,\psi_0\,d\tau.$$

Einsetzen[1]) aus Gl. (9) und Zusammenziehen der γ-Faktoren liefert für das erste Integral in (15a):

$$\tag{15b} -\frac{1}{2\,\varepsilon_0}\left\{\int \psi_0^*\,(\text{grad}\,V,\,\text{grad}\,\psi_0)\,d\tau + \gamma_{12}\int \psi_0^*\left(\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \psi_0}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial \psi_0}{\partial x}\right)d\tau + \cdots\right\},$$

wobei die ... diejenigen Glieder andeuten, die aus dem zuletzt hingeschriebenen durch zyklische Vertauschung hervorgehen. Offenbar müssen diese Glieder verschwinden, weil die übrigen Glieder von (15a) γ-frei sind. Wir bestätigen dies in dem uns interessierenden Sonderfalle $\psi_0 = \psi_0^* =$ reell.

[1]) E ist wieder durch ε_0 zu ersetzen. Das Glied mit X ist fortzulassen, vgl. unten bei Gl. (19).

Dann können wir nämlich den Faktor von γ_{12} in (15b) folgendermaßen schreiben und durch partielle Integration umformen:

$$\int\left(\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}\frac{\psi_0^2}{2}-\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\psi_0^2}{2}\right)d\tau = -\int\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y\partial x}-\frac{\partial^2 V}{\partial x\partial y}\right)\frac{\psi_0^2}{2}\,d\tau = 0.$$

Dieselbe Umformung verwandelt das erste Integral von (15b) in

$$-\int \Delta V\frac{\psi_0^2}{2}\,d\tau.$$

Statt (15a) können wir daraufhin schreiben:

$$2E_0\,\varepsilon_2 = \int\left(\frac{\hbar^2 c^2}{4\varepsilon_0}\,\Delta V - V^2\right)\psi_0^2\,d\tau. \tag{15c}$$

Die weitere Berechnung von ε_2 läßt sich nur bei Spezialisierung von V (s. unten) durchführen. Wir bemerken noch, daß die vorstehende Berechnung der zweiten Näherung ε_2 des Eigenwertes Hand in Hand ging mit der Berechnung der ersten Näherung ψ_1 der Eigenfunktion und daß dabei die zweite Näherung ψ_2 der Eigenfunktion nicht gebraucht wurde; dieselbe Bemerkung haben wir z. B. beim Stark-Effekt, S. 359, gemacht.

Wir behandeln jetzt zwei Beispiele:

A. Die Feinstruktur-Formel im Grundzustande des Wasserstoff-Atoms. (Für die angeregten Zustände müßten wir das Vorhergehende durch Berücksichtigung der Entartung, vgl. § 9, ergänzen).

Wir setzen die Eigenfunktion ψ_0 nullter Näherung in Schrödingerscher Form an:

$$\psi_0 = N e^{-\lambda r}, \tag{16}$$

passen aber die hier eingehenden Konstanten λ und N der jetzt geltenden Differentialgleichung $D\,\psi_0 = 0$ mit $V = -Z e^2/r$ an. Für λ ergibt sich durch Einsetzen von (16) in (11a) und Nullsetzen der beiden Glieder mit r^0 und r^{-1} die Doppelgleichung:

$$\lambda = \sqrt{\frac{E_0^2-\varepsilon_0^2}{\hbar^2 c^2}} = \frac{\varepsilon_0\,\alpha Z}{\hbar c}; \tag{16a}$$

daraus folgt für ε_0:

$$\varepsilon_0 = E_0\,(1+\alpha^2 Z^2)^{-\frac{1}{2}}. \tag{16b}$$

Sodann bestimmen wir N aus der Normierungs-Bedingung (14b), nämlich aus

$$4\pi N^2\int_0^\infty\left(\varepsilon_0+\frac{Z e^2}{r}\right)e^{-2\lambda r}\,r^2\,dr = E_0.$$

Man findet leicht

(16c)
$$\pi N^2 = \left(\frac{\alpha Z E_0}{\hbar c}\right)^3 (1 + \alpha^2 Z^2)^{-2}.$$

Jetzt berechnen wir die beiden in (15c) vorkommenden Integrale:

$$\int V^2 \psi_0^2 \, d\tau = 4\pi N^2 Z^2 e^4 \int_0^\infty e^{-2\lambda r} dr = \frac{4\pi N^2 Z^2 e^4}{2\lambda},$$

$$\int \Delta V \psi_0^2 \, d\tau = N^2 \operatorname{Lim}_{r=0} \int \Delta V d\tau = N^2 \int \frac{\partial V}{\partial r} d\sigma = 4\pi N^2 Z e^2.$$

Somit ergibt (15c)

$$2 E_0 \varepsilon_2 = 4\pi N^2 Z e^2 \left(\frac{\hbar^2 c^2}{4\varepsilon_0} - \frac{Z e^2}{2\lambda}\right)$$

oder wegen (16a), (16b), (16c)

(17)
$$\varepsilon_2 = -\frac{E_0}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{(1 + \alpha^2 Z^2)^{3/2}} \sim -\frac{E_0}{2} (\alpha Z)^4.$$

Die zuletzt hingeschriebene Näherung entspricht dem Genauigkeitsgrad unserer Rechnung. Da nämlich E_0 den Faktor c^2 enthält, wird $E_0 (\alpha Z)^4$ hinsichtlich der c-Abhängigkeit klein von der Ordnung $(\alpha Z)^2$. Diese Größenordnung können wir bei unserer Näherung zweiter Ordnung garantieren, höhere Glieder in αZ dagegen nicht. In derselben Näherung entwickelt wird ε_0 nach Gl. (16b)

$$\varepsilon_0 = E_0 \left(1 - \tfrac{1}{2} (\alpha Z)^2 + \tfrac{3}{8} (\alpha Z)^4\right).$$

Berücksichtigen wir also noch $\varepsilon_1 = 0$, Gl. (13a), so haben wir nach (10) für den in zweiter Näherung korrigierten Eigenwert

(18)
$$E \sim \varepsilon_0 + \varepsilon_2 = E_0 \left(1 - \tfrac{1}{2} (\alpha Z)^2 - \tfrac{1}{8} (\alpha Z)^4\right).$$

Dies stimmt überein mit der Feinstruktur-Formel aus Kap. IV, Gl. (7.50), wenn wir dieselbe für den Grundzustand $k = 1$, $n_r = 0$ spezialisieren

(18a)
$$E = E_0 \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}.$$

und bis zum gleichen Gliede entwickeln.

Es ist aber für Späteres nützlich, außer dem Eigenwert auch die Eigenfunktionen des Wasserstoff-Grundzustandes (der „K-Schale") nach unserer jetzigen Methode zu entwickeln. Nach (9) haben wir, wenn wir ψ_0 aus (16) einsetzen und $\vec{X} = 0$ setzen

(19)
$$\psi_1 = N \frac{\hbar c}{2\varepsilon_0} \gamma_4 (\vec{\gamma} \operatorname{grad}) e^{-\lambda r}.$$

Benutzen wir für λ die in (16a) enthaltene zweite Darstellung, so sehen wir, daß ψ_1 mit αZ proportional ist. Es ergibt sich nämlich

$$\psi_1 = -\frac{1}{2} N \alpha Z \frac{\mathfrak{r}}{r} e^{-\lambda r}. \tag{19a}$$

Dies ist der Grund dafür, daß wir $\vec{X} = 0$ setzen durften. Wie wir nämlich in unserem Beispiel B ausführen werden, ist X allgemein so zu bestimmen, daß die für ψ_1 geforderte Größenordnung αZ durch geeignete Wahl von X hergestellt wird. Im gegenwärtigen Falle hat aber bereits das in (19) hingeschriebene Glied die Ordnung αZ.

Aus (16) und (19a) folgt nun als erste Näherung der Eigenfunktion in ausgerechneter Form:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 = N \left\{1 - \frac{1}{2} \alpha Z \gamma_4 \left(\vec{\gamma} \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right\} e^{-\lambda r}. \tag{20}$$

Man überzeugt sich ohne Schwierigkeit, daß diese Darstellung in ihrem radialen Teile übereinstimmt mit derjenigen in (IV. 8. 31), wenn man letztere nach Potenzen von αZ entwickelt, und daß auch die Winkelabhängigkeit derjenigen in (IV. 9. 2) entspricht, sofern man daselbst $k = 1$, $m = +\frac{1}{2}$ setzt. Um die Übereinstimmung vollkommen zu machen, hat man in (20) nur noch den Nullteiler hinzuzufügen:

$$\Gamma \text{ bzw. } \gamma_{13} \Gamma \text{ mit } \Gamma = \tfrac{1}{4}(1 + \gamma_4)(1 + i\gamma_{12}),$$

je nachdem es sich um die durch $m = +\frac{1}{2}$ oder $m = -\frac{1}{2}$ spezifizierte Spin-Richtung handelt.

Wir können also zusammenfassend sagen: Die Eigenfunktionen der beiden K-Elektronen (entgegengesetzter Spin, $m = \pm\frac{1}{2}$) werden in erster Näherung, d. h. bis auf höhere Potenzen von αZ, durch dieselbe Gleichung (20) dargestellt, wenn man nur den Reduktionsfaktor beidemal passend wählt; nämlich so:

$$\psi_{\pm\frac{1}{2}} = N \left\{1 - \frac{1}{2} \gamma_4 \left(\vec{\gamma} \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right\} e^{-\lambda r} \begin{Bmatrix} 1 \\ \gamma_{13} \end{Bmatrix} \Gamma. \tag{21}$$

B. Die Eigenfunktion der im Coulomb-Felde gestreuten ebenen Elektronenwelle. Während wir unter A ein Beispiel aus dem diskreten Spektrum betrachtet haben, bei dem ψ und E gleichzeitig zu approximieren waren, handelt es sich jetzt um ein Beispiel aus dem kontinuierlichen Spektrum, in dem E gegeben und nur ψ gesucht ist, nämlich um die relativistische Verfeinerung der Darstellung (6. 1) für die ebene, im Coulomb-Felde gestreute Welle. Wir schreiben sie hier sogleich in der ver

allgemeinerten Form (II. 9. 31) für eine beliebige Richtung $\vec{k}$ der einfallenden Welle

$$(22) \qquad \psi_0 = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} L_n(\varrho), \quad \begin{cases} \varrho = i(kr - (\vec{k}\mathfrak{r})), \\ n = \dfrac{\alpha Z}{i\beta}. \end{cases}$$

Den hier angegebenen Wert von n erhält man aus dem fruheren

$$(22\text{a}) \qquad n = \frac{Z}{i k a},$$

wenn man einsetzt

$$(22\text{b}) \qquad a = \frac{\hbar^2}{m e^2}, \qquad k = \frac{m v}{\hbar} \qquad \text{(de Broglie)}$$

und beidemal unter m die relativistische, zur Anfangsgeschwindigkeit v der Partikel gehorende Masse versteht. In der Formel fur k ist dies nach de Broglie geboten, in der Formel fur a, wo sonst m_0 statt m stand, bedeutet es eine fur unsere Zwecke notwendige Umdefinition. Indem sich dann im Produkt ka der Faktor m heraushebt, entsteht aus (22a) direkt der Wert (22) fur n.

Die Einfuhrung der bewegten Masse m statt der Ruhmasse ist der eine Schritt zur Anpassung der Schrodinger-Eigenfunktion an die nullte Naherung der Dirac-Eigenfunktion und entspricht der zweiten Gl. (2). Der andere Schritt besteht darin, daß wir die Wellenzahl k durch den gegebenen Eigenwert E der Dirac-Gleichung folgendermaßen definieren:

$$(22\text{c}) \qquad k^2 = \frac{E^2 - E_0^2}{\hbar^2 c^2},$$

in Übereinstimmung mit der ersten Gl. (2). Bei der so festgesetzten Bedeutung von k und n können wir nunmehr (22) unserem Approximations-Verfahren als nullte Näherung zugrunde legen.

Indem wir zur ersten Näherung ubergehen, haben wir zu bilden

$$\text{grad}\, \psi_0 = i e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \left\{ \vec{k} L_n(\varrho) + \left(k \frac{\mathfrak{r}}{r} - \vec{k} \right) L_n'(\varrho) \right\},$$

und erhalten nach (8e)

$$(23) \qquad \vec{\varphi} = \frac{i\beta}{2} e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \left\{ \frac{\vec{k}}{k} L_n(\varrho) + \left(\frac{\mathfrak{r}}{r} - \frac{\vec{k}}{k} \right) L_n'(\varrho) \right\} + \vec{X}.$$

Der Faktor β im letzten Ausdruck kommt zustande auf Grund der de Broglieschen Beziehung und des Satzes von der Trägheit der Energie:

$$(23\text{a}) \qquad \frac{\hbar c k}{E} = \frac{c m v}{m c^2} = \beta.$$

In (23) steht noch die unbekannte Vektorfunktion $\vec{X}$. Um diese z bestimmen, erinnern wir an die Entwicklung (II. 7. 21) von L:

$$L(\varrho) = 1 - \frac{n}{1}\frac{\varrho}{1!} + \frac{n(n-1)}{1\cdot 2}\frac{\varrho^2}{2!}\cdots; \tag{23b}$$

$$L'(\varrho) = -n\left(1 - \frac{n-1}{2}\frac{\varrho}{1!} + \frac{(n-1)(n-2)}{2\cdot 3}\frac{\varrho^2}{2!}\cdots\right).$$

Aus dieser letzten Gleichung geht hervor, daß der mit $L_n'(\varrho)$ behaftet Summand auf der rechten Seite von Gl. (23) von der Ordnung

$$i\beta n = \alpha Z \ldots, \text{ vgl. } (22)$$

ist, wie wir es fur unsere erste Näherung gefordert haben. Dagegen ist de erste Summand derselben Gleichung von der Ordnung $i\beta \cdot 1$, was unsere Forderung widerspricht. Wir beseitigen diesen Widerspruch, wenn wir $\vec{X}$ entgegengesetzt gleich diesem ersten Gliede wählen, was zulässig ist, we dieses Glied proportional ψ_0 ist und somit der Forderung $D\vec{X} = 0$ genugt

Wir haben also in nunmehr bestimmter Form

$$\vec{\varphi} = \frac{i\beta}{2} e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r} - \frac{\vec{k}}{k}\right) L_n'(\varrho). \tag{23c}$$

Hierfur können wir nach der Bedeutung von ϱ auch schreiben: entwede

$$\vec{\varphi} = \frac{\beta}{2k} e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \operatorname{grad} L_n(\varrho) \tag{23d}$$

oder

$$\vec{\varphi} = -\frac{\beta}{2r} e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} L_n(\varrho). \tag{23e}$$

Es ist also nach (7a) auch ψ_1 und $\psi = \psi_0 + \psi_1$ in einfacher geschlossene Form bekannt[1]). Fur ψ erhalten wir, je nachdem wir Gl. (23d) oder (23e benutzen:

$$\psi = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\left\{1 + \frac{\beta}{2k}\gamma_4(\vec{\gamma}\operatorname{grad})\right\} L_n(\varrho)\cdot \Gamma, \tag{24}$$

oder

$$\psi = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\left\{1 - \frac{\beta}{2r}\gamma_4\left(\vec{\gamma}\frac{\partial}{\partial\vec{k}}\right)\right\} L_n(\varrho)\cdot \Gamma. \tag{24a}$$

---

[1]) Dieselbe oder eine aquivalente geschlossene Darstellung wurde, wen auch auf umständlicherem Wege (Aufsummieren von Kugelfunktionsreihen gefunden von O. Scherzer, Ann. d. Phys. **13**, 137 (1932); J. Meixner ZS. f. Phys. **90**, 312 (1934); W. H. Furry, Phys. Rev. **46**, 39 (1934).

Wir haben in (24) und (24a) rechter Hand einen von den Koordinaten unabhängigen Faktor Γ hinzugefugt. Mit diesem hat es folgende Bewandnis. Wir fordern, daß unsere Lösung ψ nicht nur die iteriorte, sondern auch die engere lineare Dirac-Gleichung in erster Näherung befriedigen soll. Es handelt sich also darum, aus der größeren Mächtigkeit der Lösungen der iterierten Dirac-Gleichung diejenigen der linearen Dirac-Gleichung auszusondern.

Der allgemeine Weg hierzu wäre der folgende: Schreibt man die iterierte Dirac-Gleichung in der Form

(24b) $$D_+ D_- \psi = 0,$$

wo $D_\pm$ der lineare Dirac-Operator ist:

$$D_\pm = (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - \frac{1}{\hbar c}\gamma_4 (E - V) \pm \frac{1}{\hbar c} E_0,$$

so genugt offenbar

(24c) $$\Psi = D_- \psi$$

der linearen Dirac-Gleichung

$$D_+ \Psi = 0.$$

Man hat also nur notig, auf die Losung ψ der iterierten Dirac-Gleichung die Operation D_- auszuuben, um in $\Psi = D_- \psi$ die gesuchte Lösung der linearen Dirac-Gleichung zu erhalten.

Einfacher kommt man aber folgendermaßen zum gleichen Ziel: Wir wissen, daß unsere Lösung ψ_0, Gl. (22), im Unendlichen in die ebene Welle von der Fortschreitungs-Richtung $\vec{k}$ ubergeht (die wegen des Faktors L hinzutretende Streuwelle verschwindet im Unendlichen). An diesem Verhalten wird durch das Hinzutreten von ψ_1 in (24) nichts geändert [man kann dies an der asymptotischen Näherung fur $L'(\varrho)$ im einzelnen nachprufen]. Infolgedessen wird (24) im Unendlichen dargestellt durch

(24d) $$\psi = e^{i(\vec{k}\,\mathfrak{r})}\,\Gamma.$$

Die lineare Dirac-Gleichung schreibt sich für hinreichend große Abstände vom Kern ($V \to 0$):

$$D_+ \psi = \left\{(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - \frac{1}{\hbar c}(\gamma_4 E - E_0)\right\}\psi = 0.$$

Sie ist durch (24d) erfüllt, wenn wir machen

(25) $$\left\{i(\vec{\gamma}\,\vec{k}) - \frac{1}{\hbar c}(\gamma_4 E - E_0)\right\}\Gamma = 0.$$

Daraus bestimmt sich ähnlich wie in Kap. IV, § 4, mit Rucksicht auf den Energiesatz

(25a) $$\Gamma = \left\{i(\vec{\gamma}\,\vec{k}) - \frac{1}{\hbar c}(\gamma_4 E + E_0)\right\}\Gamma_0,$$

wo Γ_0 *beliebig, z. B. gleich unserem gewöhnlichen* **Reduktions-Faktc** $\frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12})$ gewählt werden kann. Bei dieser Wahl von Γ erfüll also (24) die lineare Dirac-Gleichung im Unendlichen. Aus Gründen de analytischen Kontinuität gilt dann das gleiche auch durchweg ir Endlichen.

Wir vervollständigen unsere Lösung (24) durch Angabe des adjun gierten Ausdrucks. Nach der allgemeinen Regel aus Kap. IV, § 3, S. 229 „Vertauschung von $i, \vec{\gamma}, \gamma_4$ mit $-i, -\vec{\gamma}, \gamma_4$ und Vertauschung der Reihen folge aller γ-Einheiten" (im Endeffekt beider Vertauschungen bleibt γ_4 ; ungeändert), entsteht aus (24)

$$\bar{\psi} = \bar{\Gamma} e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})}\left\{1 + \frac{\beta}{2k}\gamma_4(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\right\} L^* \tag{26}$$

und aus (24a)

$$\bar{\psi} = \bar{\Gamma} e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})}\left\{1 - \frac{\beta}{2r}\gamma_4\left(\vec{\gamma}\frac{\partial}{\partial\vec{k}}\right)\right\} L^*. \tag{26a}$$

Hier ist $L^* = L_{-n}(-\varrho)$, da $-n$, $-\varrho$ die Konjugierten der rein imaginärei Größen n, ϱ sind; $\bar{\Gamma}$ befriedigt nach (25) die Bedingung:

$$\bar{\Gamma}\left\{i(\vec{\gamma}\vec{k}) - \frac{1}{hc}(\gamma_4 E - E_0)\right\} = 0. \tag{27}$$

Abschließend wollen wir bemerken, daß unser Näherungs-Verfahre keineswegs auf das Coulomb-Feld beschränkt ist. In der Tat war ja i unseren Betrachtungen vom Anfang dieses Paragraphen das Potential I beliebig gelassen und wurde erst in den Beispielen A und B auf das Couloml Potential spezialisiert. Handelt es sich nun um die Streuung einer ebene Welle an einem beliebigen Felde V und ist die Lösung der Schrödinger Gleichung fur dieses Streuproblem bekannt in der Form

$$\psi_0 = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} A(xyz), \tag{28}$$

wo A die zur ebenen Welle hinzutretende Streuwelle enthält, so schließ man aus der entsprechend verallgemeinerten Gl. (23) unmittelbar, daß di Zusatz-Lösung $\vec{X}$ auch jetzt das nunmehrige erste Glied von (28)

$$\frac{i\beta}{2} e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\frac{\vec{k}}{k} A(xyz)$$

gerade aufheben muß. Man erhält so als verallgemeinerte Form[1]) d(Gl. (24)

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}\left\{1 + \frac{\beta}{2k}\gamma_4(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\right\} A(xyz)\,\Gamma. \tag{29}$$

[1]) Vgl. J. Meixner, Ann. d. Phys. **29**, 97 (1937).

C. Die Rutherfordsche Formel mit Spin-Korrektion. Aus (24) und (26) berechnen wir die Diracsche Teilchendichte des ψ-Zustandes, nämlich

$$\bar{\psi}\,\gamma_4\,\psi = \bar{\Gamma}\{L^* + \gamma_4 q^*\}\,\gamma_4\,\{L + \gamma_4 q\}\,\Gamma. \tag{30}$$

Hier bedeuten q und q^* die folgenden Abkürzungen:

$$q = \frac{\beta}{2k}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}\,L), \qquad q^* = \frac{\beta}{2k}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}\,L^*). \tag{30a}$$

Die Ausrechnung von (30) ergibt

$$\bar{\psi}\,\gamma_4\,\psi = \bar{\Gamma}\gamma_4\,\Gamma\,L^*\,L - \bar{\Gamma}\,q^*\,\Gamma\,L + \bar{\Gamma}\,q\,\Gamma\,L^* + \bar{\Gamma}\,\gamma_4\,q^*\,q\,\Gamma. \tag{31}$$

In den beiden mittleren Gliedern rechts kommt [vgl. (30a)] das γ-Produkt $\bar{\Gamma}\vec{\gamma}\,\Gamma$ vor, welches sich nach (IV. 5) Gl. (17) und (19) auf $\Gamma_0 = \bar{\Gamma}\gamma_4\,\Gamma$ zurückführen läßt.

Man hat hiernach

$$\left|\begin{aligned} \bar{\Gamma}\,q\,\Gamma &= -\frac{i\beta^2}{2k^2}(\vec{k}\,\mathrm{grad}\,L)\,\Gamma_0, \\ \bar{\Gamma}\,q^*\,\Gamma &= -\frac{i\beta^2}{2k^2}(\vec{k}\,\mathrm{grad}\,L^*)\,\Gamma_0. \end{aligned}\right. \tag{32}$$

Um auch das letzte Glied rechts in (31) zu reduzieren, bemerken wir, daß in dem Produkt $q\,q^*$ drei Glieder mit je zwei gleichen Komponenten von $\vec{\gamma}$ auftreten, welche zusammen den Betrag liefern

$$\frac{\beta^2}{4k^2}(\mathrm{grad}\,L,\ \mathrm{grad}\,L^*)\,\Gamma_0 \tag{33}$$

und drei Glieder mit je zwei ungleichen Komponenten; die letzteren liefern keinen Beitrag, weil sie multipliziert sind mit den betreffenden Komponenten des Vektorproduktes

$$[\mathrm{grad}\,L,\ \mathrm{grad}\,L^*],$$

und weil grad L und grad L^* gleichgerichtete Vektoren sind.

Wegen (32) und (33) geht nun (31) über in die (abgesehen vom Normierungs-Faktor) γ-freie Form:

$$\bar{\psi}\,\gamma_4\,\psi = \left\{L\,L^* + \frac{i\beta^2}{2k^2}\Big[L(\vec{k}\,\mathrm{grad}\,L^*) - L^*(\vec{k}\,\mathrm{grad}\,L) - \frac{i}{2}(\mathrm{grad}\,L,\ \mathrm{grad}\,L^*)\Big]\right\}\Gamma_0. \tag{34}$$

Weiter ist wegen der Bedeutung des Arguments ϱ von L in (22)

$$(\vec{k}\,\mathrm{grad}\,L) = -\frac{k}{r}\,\varrho\,L', \quad (\vec{k}\,\mathrm{grad}\,L^*) = +\frac{k}{r}\,\varrho\,L^{*\prime}$$

$$(\mathrm{grad}\,L,\ \mathrm{grad}\,L^*) = -\frac{2ik}{r}\,\varrho\,L'\,L^{*\prime},$$

und daher

$$(34\,a)\qquad \bar{\psi}\gamma_4\psi = LL^* + \frac{i\beta^2\varrho}{2kr}[LL^{*\prime} + L^*L' - L'L^{*\prime}].$$

Dieser Ausdruck[1]) gilt für beliebige Abstände r vom Kern. Wir interessieren uns aber hauptsächlich fur das asymptotische Verhalten bei großem r (bzw. ϱ) und greifen daher auf die asymptotische Formel (II. 9. 25a) zuruck. Diese liefert, wenn man bei der Differentiation je ein Glied mit dem Faktor $1(/\varrho)^2$ vernachlässigt,

$$(35)\qquad \begin{cases} L = a - \dfrac{n}{\varrho}e^{\varrho}a^*, & L^* = a^* - \dfrac{n}{\varrho}e^{-\varrho}a, \\[2ex] L' = \dfrac{n}{\varrho}(a - e^{\varrho}a^*), & L^{*\prime} = -\dfrac{n}{\varrho}(a^* - e^{-\varrho}a), \end{cases}$$

mit den Abkurzungen

$$(35\,a)\qquad a = \frac{(-\varrho)^n}{\Gamma(1+n)}, \qquad a^* = \frac{(+\varrho)^{-n}}{\Gamma(1-n)}.$$

In (35) entsprechen je die ersten Glieder der einfallenden ebenen Welle, die zweiten der gestreuten Welle. Den Beitrag jener zu (34a) nennen wir J_0, den Beitrag dieser J; die aus beiden gemischten Glieder, die beim Ausrechnen von (34a) entstehen wurden und die der Interferenz der beiden Wellentypen entsprechen, wollen wir als fur unser Problem belanglos weglassen. Wir erhalten so:

$$J_0 = a\,a^*(1 + \cdots)\Gamma_0$$

$$J = a\,a^*\left(\frac{n^2}{\varrho^2} + \frac{i\beta^2\varrho}{2kr}\frac{n^2}{\varrho^2}\right)\Gamma_0$$

und bei Vernachlassigung der fur $\varrho \to \infty$ verschwindenden Glieder . . .,

$$(36)\qquad \frac{J}{J_0} = \frac{n^2}{\varrho^2}\left(1 + \frac{i\beta^2\varrho}{2kr}\right).$$

Nun ist nach (22)

$$(36\,a)\qquad \frac{i\varrho}{kr} = -\left(1 - \frac{(\vec{k}\,\mathfrak{r})}{kr}\right) = -(1 - \cos\vartheta) = -2\sin^2\frac{\vartheta}{2},$$

wo ϑ wie fruher den Streuwinkel (Winkel zwischen der Einfalls-Richtung $\vec{k}$ und der Beobachtungs-Richtung $\mathfrak{r}$) bedeutet, und daraufhin mit Rücksicht auf die Bedeutung von n, Gl. (22):

$$(36\,b)\quad \frac{n^2}{\varrho^2} = \left(\frac{\alpha Z}{2\beta kr\sin^2\vartheta/2}\right)^2 = \left(\frac{e^2Z}{2mv^2}\right)^2\frac{1}{r^2\sin^4\vartheta/2} = \left(\frac{e^2Z}{2m_0v^2}\right)^2\frac{1-\beta^2}{r^2\sin^4\vartheta/2}.$$

[1]) Nämlich soweit er von der ersten Ordnung in αZ ist, also unter Fortlassung des letzten Gliedes zweiter Ordnung $L'L^{*\prime}$. Dies ist zwar für große Kernabstände legitim, wie wir unter (3), S. 414, nachweisen werden, kann aber für endliche Kernabstände nicht gerantiert werden.

Aus (36) folgt also wegen (36a), (36b) als Wirkungs-Querschnitt dQ unseres Streuprozesses:

$$(37)\qquad dQ = \frac{r^2 J}{J_0}\, d\Omega = \left(\frac{e^2 Z}{2 m_0 v^2}\right)^2 \frac{(1-\beta^2)(1-\beta^2 \sin^2 \vartheta/2)}{\sin^4 \vartheta/2}\, d\Omega.$$

Für kleine Geschwindigkeiten ($\beta \to 0$) geht diese Formel in die Rutherfordsche (6. 4a) über — mit dem Unterschiede, daß wir dort die Streuung von α-Teilchen behandelten und daher Ladung und Masse der gestreuten Partikel mit E und M bezeichneten, während es sich hier um die Streuung von Elektronen der Ladung e und Ruhemasse m_0 handelt (für α-Teilchen gilt die Dirac-Gleichung nicht!). Gl. (37) wurde zuerst von Mott[1]) abgeleitet.

Wir schließen hieran einige methodische Bemerkungen:

1. Es ist vielfach üblich und wird durch das Bornsche Verfahren nahegelegt, in der Rutherford-Formel das Produkt $2mv^2$ durch $4T$ (T = kinetische Energie) abzukürzen. Wir haben dies vermieden, weil (37) zeigt, daß in der relativistisch erweiterten Rutherford-Formel nicht die relativistisch gerechnete kinetische Energie, sondern wieder

$$2mv^2 = \frac{2m_0 v^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

auftritt.

2. Während sich die gewöhnliche Rutherford-Formel ebensowohl aus der klassischen Mechanik (im Coulomb-Felde abgelenkte Bahnen), wie aus der Wellenmechanik herleiten lies, vgl. § 6, ist unsere Gl. (37) verschieden von derjenigen, die man aus der relativistischen Bahn-Theorie ableiten würde. Der Grund hierfür dürfte folgender sein: In der relativistischen Mechanik rechnet man mit $h = 0$ oder, wie wir auch sagen können, mit $\alpha Z \to \infty$. Dies ist der umgekehrte Grenzfall als derjenige, für den unsere jetzige Rechnung (Potenz-Entwicklung nach αZ) gilt.

3. Unsere Rechnung scheint insofern inkonsequent, als wir die Eigenfunktion ψ nur in erster Näherung, d. h. in der Ordnung αZ kennen und trotzdem in (36) das Glied mit $n^2\beta^2$ beibehalten haben, das nach (22) von

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **124**, 425 (1929). Eine vereinfachte Ableitung gab F. Sauter, Zeitschr. f. Phys. **86**, 818 (1933). Die im Text gegebene Darstellung ist vielleicht nicht einfacher als die Sautersche, schließt sich aber enger an den vorangehenden Gedankengang an und ist insofern vollständiger, als sie, vgl. (34a), auch für Aufpunkte in endlichem Abstand vom Kerne angenähert gilt, während Sauter auf Grund der Bornschen Näherung sich von vornherein auf unendlich entfernte Aufpunkte beschränkt. In dem S. 392 zitierten Buch von Mott und Massey (vgl. Kap. IV, § 4) wird die Formel nur referiert.

der Ordnung $(\alpha Z)^2$ ist. Indessen läßt sich das Beibehalten des fragliche Gliedes folgendermaßen rechtfertigen. Entwickeln wir ψ bis zur zweite Ordnung einschließlich

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2,$$

so treten in dem Ausdruck (80) als Glieder zweiter Ordnung auf

$$\text{a)}\ \bar{\psi}_1\, \psi_1, \quad \text{b)}\ \bar{\psi}_0\, \psi_2 \text{ und } \bar{\psi}_2\, \psi_0.$$

a) ist von der Ordnung $(\alpha Z)^2$, da wir ja dafür gesorgt haben, daß ψ_1 un daher auch $\bar{\psi}_1$ von der Ordnung αZ wurde. Auch ψ_2 und $\bar{\psi}_2$ sind nac Voraussetzung von der Ordnung $(\alpha Z)^2$. Aber die zu ihnen in b) hinzu tretenden Faktoren ψ_0 und $\bar{\psi}_0$ sind ebenfalls kleine Größen, da wir be der Berechnung von J nur den mit n proportionalen Bestandteil von ψ mitzunehmen hatten [entsprechend je dem zweiten Gliede rechts in L, L^* Gl. (85)]. Deshalb werden die Glieder b) von der Ordnung

$$n(\alpha Z)^2 \sim \frac{(\alpha Z)^3}{\beta}.$$

Infolgedessen[1]) sind die Glieder b) von höherer Ordnung in αZ als da Glied a). Dieses haben wir bei unserer Berechnung von J mitgenommen jene durften wir ohne Inkonsequenz weglassen.

4. Bei der Streuung zweier gleicher Teilchen aneinander (z. B. Proton an Proton, α-Teilchen an He-Kern) treten ganz neue Bedingungen au (Austausch-Effekte), die wir erst in Kap. IX, § 8, behandeln können.

§ 9

Der anomale Zeeman-Effekt

Historisch leitet sich die Entdeckung des Spins und daher mittelbar die der Dirac-Gleichung aus dem anomalen Zeeman-Effekt ab. Wir stellen uns die umgekehrte Aufgabe, den anomalen Zeeman-Effekt aus der Dirac-Gleichung abzuleiten. Da die Dirac-Gleichung nur das Ein-Elektronen-Problem beherrscht, beschränken wir uns auf den Zeeman-Effekt der Dublett-Systeme, Alkalien einschließlich Wasserstoff. Wir werden dabei nicht wie Darwin[2]), der unser Problem als erster behandelt hat, von der

[1]) Wenn β wesentlich kleiner als 1 ist, würde diese Abschätzung hinfällig werden. Dann aber würde auch die Verwendung der Dirac-Gleichung unnötig sein.

[2]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **118**, 676 (1928). Die früheren Arbeiten [Heisenberg-Jordan, Zeitschr. f. Phys. **37**, 270 (1926); Darwin, Proc. Roy. Soc. **115**, 270 (1926); Wigner, Zeitschr. f. Phys. **43**, 624 (1927)] stützen sich auf die Pauli-Gleichung oder auf ad hoc gemachte Spin-Formulierungen.

linearen, sondern von der iterierten Dirac-Gleichung ausgehen. Zu dem Ende ist es nötig, die Ergebnisse des vorigen Paragraphen durch Einführung des Vektor-Potentials

$$\mathfrak{A} = \tfrac{1}{2} H(-y, x, 0) \tag{1}$$

zu erweitern.

Gl. (1) daselbst nimmt dann die Form an [vgl. auch Gl. (IV. 2. 10) und (IV. 2. 14)]:

$$\Delta \psi + \frac{1}{\hbar^2 c^2}\{(E-V)^2 - e^2 \mathfrak{A}^2 - E_0^2\}\psi = \tag{2}$$

$$\frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma} \operatorname{grad} V)\psi + \frac{2ie}{\hbar c}(\mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi) - \frac{e}{\hbar c}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{H})\psi.$$

Hier bedeutet $\vec{\sigma}$ den Spin-Vektor $-i(\gamma_{23}, \gamma_{31}, \gamma_{12})$; das Schrödingersche Glied mit $(\mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi)$ haben wir nach rechts herübergenommen, um anzudeuten, daß wir es ebenso wie die Diracschen Spin-Korrektionen als Störung behandeln werden.

Wir entwickeln ψ und E wie in (8. 10) nach Potenzen von α (α an Stelle des früheren αZ, weil Z nicht nur bei Wasserstoff, sondern auch vermöge der Abschirmung durch die Elektronenhülle bei den Alkalien merklich gleich 1 ist, bis auf Korrektionen, die dem Eintauchen in die Elektronenhülle usw. Rechnung tragen). Wir erhalten dann an Stelle der Gln. (8. 11)

$$D\psi_0 = 0, \quad D = \Delta + \frac{1}{\hbar^2 c^2}(\varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0 V - E_0^2), \tag{3}$$

$$D\psi_1 = \left\{\frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma} \operatorname{grad} V) - \frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2 c^2}(\varepsilon_0 - V)\right\}\psi_0. \tag{3a}$$

$$D\psi_2 = \left\{\frac{\gamma_4}{\hbar c}(\vec{\gamma} \operatorname{grad} V) - \frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2 c^2}(\varepsilon_0 - V)\right\}\psi_1 \tag{3b}$$

$$+ \frac{e}{\hbar c}\{2i(\mathfrak{A} \operatorname{grad}) - (\vec{\sigma}\,.\,\mathfrak{H})\}\psi_0 - \frac{1}{\hbar^2 c^2}\{2(\varepsilon_0 - V)\varepsilon_2 + \varepsilon_1^2 + V^2\}\psi_0.$$

Zur Erläuterung bemerken wir folgendes: Das erste Glied rechts in (2) ist, wie S. 409 gezeigt, von der ersten Ordnung in α; deshalb erscheint es mit ψ_0 multipliziert in Gl. (3a), mit ψ_1 multipliziert in (3b). Das zweite und dritte Glied in (2) betrachten wir als Korrektion zweiter Ordnung in α (s. unten); deshalb erscheinen diese beiden Glieder nur in Gl. (3b). Entsprechend betrachten wir das Glied mit $\mathfrak{A}^2$ auf der linken Seite von (2) als Korrektion vierter Ordnung, die für uns nicht in Betracht kommt, während das Glied mit V^2 wie früher (S. 409) von der zweiten Ordnung in α ist und daher in (3b) berücksichtigt wird.

Zur Abschätzung der Größenordnung der magnetischen Glieder [Glieder mit $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{A}^2$ in (2)] ist folgendes nachzutragen: Wir interessieren uns beim Zeeman-Effekt für solche Felder H, für welche die magnetische Energiestörung $h \cdot \Delta \nu_H$ bis zur Feinstruktur-Aufspaltung $h \Delta \nu$ geht. Erstere entnehmen wir aus dem normalen Zeeman-Effekt, Gl. (II. 6. 13b), letztere im Wasserstoff-Falle großenordnungsmäßig aus der Störungsenergie ε_2 Gl. (8. 17). Wir erhalten so:

$$(4) \qquad h \Delta \nu_H = \frac{e}{m_0} \frac{h}{2c} H, \qquad (4a) \quad h \Delta \nu = \tfrac{1}{2} \alpha^4 E_0 = \alpha^2 R h.$$

(m_0 = Ruhemasse des Elektrons, Rh = Rydberg-Energie $= \frac{1}{2} \alpha^2 E_0$). Indem wir $\Delta \nu_H \sim \Delta \nu$ setzen, erhalten wir aus (4) und (4a)

$$H \sim \frac{m_0}{e} \frac{2c}{h} \alpha^2 R h,$$

$$(4b) \qquad \frac{e}{hc} H \sim \frac{2 m_0}{h^2} \alpha^2 R h = \frac{2 E_0}{h^2 c^2} \alpha^2 R h.$$

Hiermit haben wir die Großenordnung der magnetischen Spin-Korrektion [letztes Glied rechts in (2)] festgestellt. Von derselben Größenordnung sind die mit ψ_0 multiplizierten Energie-Glieder auf der rechten Seite von (3b), z. B.

$$\frac{2 \varepsilon_0 \varepsilon_2}{h^2 c^2} \sim \frac{2 E_0}{h^2 c^2} \alpha^2 R h,$$

wo wir für ε_0 den Näherungswert E_0 und für ε_2 die rechte Seite von (4a) eingesetzt haben. Dies genuge zur Begrundung der obigen großenordnungsmäßigen Angaben.

Jetzt betrachten wir nacheinander die Gln. (3), (3a), (3b).

Gl. (3) ist vom Schrodinger-Typus; ihre Eigenfunktionen und Eigenwerte können als bekannt angesehen werden auf Grund der in (8. 2) angegebenen Beziehungen. Das Magnetfeld kommt in Gl. (3) noch nicht vor; wir mussen aber die „magnetische" Entartung berucksichtigen und dadurch die Erörterungen des vorigen Paragraphen in einem wesentlichen Punkt ergänzen. Es sei p der Entartungs-Grad des Eigenwertes ε_0, so daß es p verschiedene Eigenfunktionen zu dem gleichen Eigenwert ε_0 gibt. Wir unterscheiden diese p Eigenfunktionen durch den oberen Index $\mu = 1, 2, \ldots, p$, schreiben also die allgemeine Losung von (3) in der Form:

$$(5) \qquad \psi_0 = \sum_{\mu=1}^{p} a_\mu \psi^\mu.$$

Die ψ^μ sind als Lösungen der Schrodinger-Gleichung γ-frei. Wir denken sie uns untereinander in der durch die Gl. $D = 0$ angezeigten Weise orthogonalisiert und normiert, nämlich nach Gl. (8. 14a, b) durch:

$$(5a) \qquad \int \psi^{*\nu} (\varepsilon_0 - V) \psi^\mu d\tau = \delta_{\mu\nu} E_0.$$

Die Auflösung dieser Entartung durch Magnetfeld und Spin bildet den Kern des Zeeman-Effektes.

Wir gehen zu Gl. (3a) über. Für ihre Lösbarkeit ist es nötig, daß die rechte Seite zu allen Lösungen der homogenen Gleichung $D = 0$ orthogonal ist. Das erste Glied rechts genügt dieser Bedingung von selbst. Multiplizieren wir es nämlich mit $\psi^{*\nu}$ und setzen für ψ_0 die Darstellung (5) ein, so tritt bei der Integration unter dem Summenzeichen nach μ das Integral auf:

$$\int \psi^{*\nu} \operatorname{grad} V \, \psi^{\mu} \, d\tau. \tag{6}$$

Wir sahen aber bei Gl. (8. 12), daß dieses Integral verschwindet (der dort angedeutete Beweis, der sich zunächst auf $\mu = \nu$ bezog, gilt allgemein, da er auf dem Impulssatz beruht).

Hiernach betrifft unsere Orthogonalitäts-Forderung nur noch das zweite Glied der rechten Seite von (3a) und lautet:

$$\frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2 c^2} \int \psi^{*\nu} (\varepsilon_0 - V) \sum a_\mu \psi^\mu \, d\tau = 0;$$

das ist wegen (5a) soviel wie:

$$\frac{2\varepsilon_1}{\hbar^2} a_\mu E_0 = 0.$$

Mit Rücksicht darauf, daß nicht alle a_μ verschwinden dürfen, folgt hieraus

$$\varepsilon_1 = 0 \tag{6a}$$

wie in (8. 13a). Infolgedessen erweist sich Gl. (3a) als identisch mit der im vorigen Paragraphen integrierten Gleichung für ψ_1. Nach (8. 9) wird daher die Lösung von (3a)

$$\psi_1 = \frac{\hbar c}{2\varepsilon_0} \gamma_4 (\vec{\gamma}, \operatorname{grad} \sum a_\mu \psi^\mu). \tag{6b}$$

Das Zusatzglied mit X aus (8. 9) kann hier fortbleiben, aus denselben Gründen wie in § 8, A.

Wegen (6a, b) wird nun das erste Glied der rechten Seite von (3b)

$$-\frac{1}{2\varepsilon_0} (\vec{\gamma}, \operatorname{grad} V)(\vec{\gamma}, \operatorname{grad} \sum a_\mu \psi^\mu)$$

$$= -\frac{1}{2\varepsilon_0} (\operatorname{grad} V, \operatorname{grad} \sum a_\mu \psi^\mu) - \frac{i}{2\varepsilon_0} (\vec{\sigma}, [\operatorname{grad} V, \operatorname{grad} \sum a_\mu \psi^\mu]).$$

Bei dieser Umrechnung ist nicht nur die hyperkomplexe Einheit γ_4 fortgefallen, sondern es haben sich auch die Einheiten $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$ zu dem bloßen Spinvektor $\vec{\sigma}$ zusammengezogen. Da auch in den übrigen Gliedern von (3b)

die γ nur in der Verbindung σ vorkommen, spielt sich die Gl. (8b) inne halb der Quaternionengruppe

$$(7) \qquad 1, \vec{\sigma}$$

ab, und es sind auch die a_μ als hyperkomplexe Zahlen dieser Gruppe a zusehen.

Indem wir die Glieder mit den Faktoren 1 und $\vec{\sigma}$ zusammenfasse schreiben wir (3b) mit Rucksicht auf (6a) in der folgenden abgekürzte Form:

$$(8) \qquad D\,\psi_2 = \{\Pi + (\vec{\sigma},\, \mathfrak{P})\} \sum a_\mu\, \psi^u,$$

Π und $\mathfrak{P}$ sind γ-freie Operatoren von skalarem bzw. Vektor-Charakte nämlich

$$(8\text{a}) \quad \Pi = -\frac{1}{2\,\varepsilon_0}(\text{grad}\, V,\ \text{grad}) + \frac{2\,i\,e}{\hbar\, c}(\mathfrak{A},\ \text{grad}) - \frac{2\,(\varepsilon_0 - V)\,\varepsilon_2 + V^2}{\hbar^2\, c^2}$$

$$(8\text{b}) \quad \mathfrak{P} = -\frac{i}{2\,\varepsilon_0}[\text{grad}\, V,\ \text{grad}] - \frac{e}{\hbar\, c}\mathfrak{H}.$$

Auf (8) wenden wir nun abermals unseren Orthogonalitäts-Satz an: Damit (8 lösbar wird, muß die rechte Seite, mit ψ^{*m} multipliziert und integriert, fu jedes m verschwinden. Wir setzen

$$(8\text{c}) \qquad Q_{u\,m} = \int \psi^{*\,m}\Pi\, \psi^u\, d\,\tau,$$

$$(8\text{d}) \qquad J_{\mu m} = \int \psi^{*m}\, \psi^u\, d\,\tau,$$

$$(8\text{e}) \qquad \mathfrak{Q}_{\mu\, m} = -\frac{i}{2\,\varepsilon_0}\int \psi^{*m}[\text{grad}\, V,\ \text{grad}\, \psi^u]\, d\,\tau$$

und erhalten das folgende System von Bedingungen

$$(9) \qquad \sum_\mu \left\{Q_{\mu\, m} + \left(\vec{\sigma},\ \mathfrak{Q}_{\mu\, m} - \frac{e}{\hbar\, c}\mathfrak{H}\, J_{\mu\, m}\right)\right\} a_\mu = 0.$$

Dies sind p Gleichungen ($m = 1, 2, \ldots, p$) für die p Unbekannten a ($\mu = 1, 2, \ldots, p$).

Als Zahlen des Körpers (7) sind die a_u zunächst vier-komponentig wir können sie aber auf zwei Komponenten reduzieren, wenn wir eine Nullteiler der Quaternionen-Gruppe hinzufügen, z. B. rechter Hand in (9 den Faktor $1 - \sigma_3 = 1 + i\,\gamma_{1\,2}$. Schreiben wir also

$$(10) \qquad a_u = (b + b_1\,\sigma_1 + b_2\,\sigma_2 + b_3\,\sigma_3)\,(1 - \sigma_3),$$

so berechnen wir leicht

$$(10\text{a}) \qquad a_\mu = (x_\mu + \sigma_1\, y_\mu)\,(1 - \sigma_3), \quad \begin{cases} x_\mu = b - b_3 \\ y_u = b_1 - i\, b_2 \end{cases}$$

und von da aus:

$$(10\text{b})\quad \begin{cases} \sigma_1 a_\mu = (y_\mu + \sigma_1 x_\mu)(1 - \sigma_3) \\ \sigma_2 a_\mu = i(y_\mu - \sigma_1 x_\mu)(1 - \sigma_3) \\ \sigma_3 a_\mu = (-x_\mu + \sigma_1 y_\mu)(1 - \sigma_3). \end{cases}$$

Diese Formeln benutzen wir bei der Ausrechnung von (9). Machen wir noch

$$(10\text{c})\qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_z = H, \quad \mathfrak{Q}_{\mu m} = i(X, Y, Z)_{\mu m},$$

und setzen wir die Faktoren von 1 und σ_1 einzeln gleich Null, so erhalten wir das simultane, γ-freie System ($2p$ Gleichungen fur die $2p$ Unbekannten x_μ, y_μ):

$$(11)\quad \begin{cases} \sum_\mu \left(Q_{\mu m} - iZ_{\mu m} + \frac{e}{hc} H J_{\mu m}\right) x_\mu - i(X_{\mu m} + i Y_{\mu m}) y_\mu = 0, \\ \sum_\mu - i(X_{\mu m} - i Y_{\mu m}) x_\mu + \left(Q_{\mu m} + iZ_{\mu m} - \frac{e}{hc} H J_{\mu m}\right) y_\mu = 0. \end{cases}$$

Wir zeigen, daß die Koeffizienten dieses Systems „diagonal“ oder „diagonal-benachbart“ sind, daß nämlich gilt:

$$(12)\quad \begin{cases} J_{\mu m} = J\,\delta_{\mu m}, \quad Q_{\mu m} = Q\,\delta_{\mu m}, \quad Z_{\mu m} = Z\,\delta_{\mu m} \\ (X + i Y)_{\mu m} = K\,\delta_{\mu+1, m}. \end{cases}$$

Dies folgt unmittelbar aus der φ-Abhängigkeit der Wasserstoff-Eigenfunktionen

$$(13)\qquad \psi^u = R\, P_l^u(\cos\vartheta)\, e^{iu\varphi}.$$

Z. B. liest man aus (8d) ab:

$$(13\text{a})\qquad \begin{aligned} J_{\mu m} &= 0 \quad \text{fur} \quad \mu \neq m, \\ J_{\mu m} &= J = \int |\psi^m|^2\, d\tau \quad \text{fur} \quad \mu = m. \end{aligned}$$

In (8c) beachte man die Form des Operators H: V ist nur von r abhängig, daher (grad V, grad) $= \frac{dV}{dr} \cdot \frac{\partial}{\partial r}$; $\mathfrak{A}$ ist nach (1) gleich $\mathfrak{A}_\varphi$, daher $(\mathfrak{A}, \text{grad})\,\psi^u = \frac{H}{2}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi^u = i\mu\frac{H}{2}\psi^u$. Hieraus ergibt sich die Aussage uber $Q_{\mu m}$ in (12) und als Wert von Q bei Berücksichtigung der Normierungsgleichung (5a)

$$(14)\qquad Q = -\frac{2E_0}{h^2c^2}\left(\varepsilon_2 + \frac{hc}{2E_0}\, e\, m H J + A\right)$$

mit der vom Magnetfeld H unabhängigen Abkürzung

$$(14\text{a})\qquad A = \frac{1}{2E_0}\int V^2 |\psi^m|^2\, d\tau + \frac{h^2c^2}{8\varepsilon_0 E_0}\int \frac{dV}{dr}\frac{d}{dr}|\psi^m|^2\, d\tau.$$

Die Bedeutung von Z ergibt sich aus (8e) und (10c):

$$Z_{\mu m} = -\frac{1}{2\varepsilon_0}\int \psi^{*m} \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi^\mu \, d\tau.$$

Daraus folgt wieder unmittelbar die Aussage in (12) über $Z_{\mu m}$ und a Wert von Z

$$Z = -\frac{im}{2\varepsilon_0}\int \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}|\psi^m|^2 \, d\tau.$$

Wir setzen hierfur

$$(15) \qquad Z = -im\frac{2E_0}{\hbar^2 c^2}B, \qquad B = \frac{\hbar^2 c^2}{4\varepsilon_0 E_0}\int \frac{1}{r}\frac{dV}{\partial r}|\psi^m|^2 \, d\tau.$$

Die Berechnung von $(X \pm iY)_{\mu m}$ ist etwas umstandlicher, weil s die Anwendung von Kugelfunktionen-Relationen erfordert. Die Bedeutur der in (12) benutzten Abkurzung K ist (vgl. auch Anm. 1 von S. 435):

$$(16) \qquad K = \frac{2iE_0}{\hbar^2 c^2}W_{m\mp\frac{1}{2}}B, \quad W_{m\mp\frac{1}{2}} = \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2 - (m\mp\tfrac{1}{2})^2}.$$

Schließlich wollen wir noch zeigen, daß das Integral J aus Gl. (13 nahezu gleich 1 wird. Nach der exakten Normierungs-Bedingung, Gl. (5 fur $\nu = \mu$, ist namlich

$$(17) \qquad \int |\psi^\mu|^2 \left(1 - \frac{V}{\varepsilon_0}\right) d\tau = \frac{E_0}{\varepsilon_0}.$$

Hier unterscheidet sich die rechte Seite von 1 nur um Glieder de Ordnung α^2; auf der linken Seite berechnen wir V etwa fur den Wasserstof Radius $r = \hbar^2/m_0 e^2$, auf den es größenordnungsmäßig ankommt, un finden für V/ε_0 ebenfalls die Ordnung α^2. Unter Vernachlässigung vo Korrektionen dieser Ordnung ergibt sich also aus (13a) und (17)

$$(17\text{a}) \qquad J \sim 1.$$

Wir tragen jetzt die Ausdrucke (12) bis (17a) in (11) ein, wobei, dan der Wirkung des δ-Faktors, von der Summation nach μ nur je ein einzeln Glied übrigbleibt; es entsteht nämlich bei geeigneter Zusammenziehun und Wegheben eines gemeinsamen Faktors

$$(18) \qquad \begin{cases} \left(\varepsilon_2 + \frac{\hbar c}{2E_0}(m-1)eH + A + mB\right)x_m - W_{m-\frac{1}{2}}By_{m-1} = 0, \\ -W_{m+\frac{1}{2}}Bx_{m+1} + \left(\varepsilon_2 + \frac{\hbar c}{2E_0}(m+1)eH + A - mB\right)y_m = (\end{cases}$$

Damit sind wir im wesentlichen am Ziel; im folgenden handelt es sic nur noch um die Diskussion dieses Systems.

m ist ebenso wie μ durch (18) definiert als magnetische Quantenzahl der Schrödinger-Gleichung; da m von $-l$ bis $+l$ variiert, wird der früher unbestimmt gelassene, mit p bezeichnete Entartungsgrad gleich $2l+1$ und unser System (18) besteht aus $2(2l+1)$ homogenen Gleichungen für die $2(2l+1)$ Unbekannten x_m, y_m. Gesucht sind aber eigentlich nicht diese Unbekannten, sondern in erster Linie solche Werte der Energie-Störung ε_2, welche das Gleichungs-System lösbar machen. Die allgemeine Lösbarkeits-Bedingung wäre das Verschwinden der betreffenden $2(2l+1)$-reihigen Determinante. Zum Glück brauchen wir aber nicht diese auszurechnen, sondern können schrittweise vorgehen.

Wir beginnen mit den Werten

$$m_{\max} = +l \quad \text{und} \quad m_{\min} = -l.$$

Für diese ist nach (16)

$$W_{m+\frac{1}{2}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad W_{m-\frac{1}{2}} = 0.$$

Es wird also in (18) die zweite bzw. erste Gleichung eingliedrig. Die Lösbarkeit verlangt dann einfach: Verschwinden des Faktors von y_m bzw. von x_m, also

$$\text{(19)} \quad \begin{cases} m = m_{\max} = +l, & \varepsilon_2 = -A + lB - (l+1)\dfrac{hc}{2E_0}eH, \\ m = m_{\min} = -l, & \varepsilon_2 = -A + lB + (l+1)\dfrac{hc}{2E_0}eH. \end{cases}$$

Den magnetischen Teil dieser Energie-Störung ε_2 erhält man, wenn man den vom Magnetfelde unabhängigen Teil $-A + lB$ fortläßt, also

$$\text{(19a)} \quad \varepsilon_{\text{magn}} = \mp (l+1)\frac{hc}{2E_0}eH = \mp (l+1)\frac{e}{m_0}\frac{h}{2c}H = \mp (l+1)h\,\Delta\nu_H,$$

s. Gl. (4). Für diese beiden äußersten Niveaus ist also die magnetische Beeinflussung bei allen Feldstärken proportional mit H und ein ganzes Vielfaches der Lorentzschen normalen Aufspaltung $h\,\Delta\nu_H$. Der energetische Abstand beider Niveaus voneinander ist

$$\text{(19b)} \quad 2(l+1)h\,\Delta\nu_H,$$

also insbesondere beim s-Term ($l = 0$) doppeltnormal (Spin-Anomalie, vgl. Bd. I, S. 358, unten; der Landésche g-Faktor des s-Terms ist stets gleich 2).

Während die beiden Gln. (18) für die Extremwerte $m = |l|$, wie wir sahen, entkoppelt sind (je eine derselben genügte zur Bestimmung des betreffenden ε_2), sind sie für alle mittleren Niveaus $m < |l|$ miteinander verkoppelt, so zwar, daß die obere Gl. (18) dieselben Größen x_m, y_{m-1}

enthält wie die untere Gl. (18) bei dem um 1 niedrigeren m. Wir hätten also zur bequemeren Berechnung bzw. Elimination der x, y in den unteren Gl. (18) m durch $m-1$ zu ersetzen. Statt dessen ist es üblich und zweckmäßig, an Stelle der ganzzahligen, „wellenmechanischen" Quantenzahl m eine halbzahlige, „spektroskopische" Quantenzahl einzuführen, die wir wie in Bd. I (vgl. z. B. S. 532) mit M bezeichnen werden. Wir ersetzen also

in der oberen Gl. (14) m durch $M+\frac{1}{2}$,
„ „ unteren „ (14) m „ $M-\frac{1}{2}$,

welch letzteres zugleich dem Übergang von m zu $m-1$ entspricht. Wir erhalten so, wenn wir zugleich die Bedeutung (4) von $\Delta\nu_H$ berücksichtigen:

$$(20)\quad \begin{cases} (\varepsilon_2 + A + (M+\frac{1}{2})B + (M-\frac{1}{2})h\,\Delta\nu_H)\,x_{M+\frac{1}{2}} - W_M B\, y_{M-\frac{1}{2}} = 0, \\ -W_M B\, x_{M+\frac{1}{2}} + (\varepsilon_2 + A - (M-\frac{1}{2})B + (M+\frac{1}{2})h\,\Delta\nu_H)\,y_{M-\frac{1}{2}} = 0. \end{cases}$$

Die Zahl M durchläuft bei den in Rede stehenden mittleren Niveaus alle halbzahligen Werte von $-(l-\frac{1}{2})$ bis $+(l-\frac{1}{2})$. Man erhält so für jedes M eine besondere Lösbarkeits-Bedingung, nämlich die Determinanten-Gleichung:

$$(20\text{a})\quad \begin{vmatrix} \varepsilon_2 + A + (M+\frac{1}{2})B + (M-\frac{1}{2})h\,\Delta\nu_H, & -W_M B \\ -W_M B, & \varepsilon_2 + A - (M-\frac{1}{2})B + (M+\frac{1}{2})h\,\Delta\nu_H \end{vmatrix} = 0.$$

Sie liefert nach ε_2 aufgelöst, mit Rücksicht auf die Bedeutung von W_M in (16):

$$(20\text{b})\quad \varepsilon_2 = -A - \tfrac{1}{2}B + Mh\,\Delta\nu_H \pm \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2 B^2 + MBh\,\Delta\nu_H + \tfrac{1}{4}h^2\Delta\nu_H^2}.$$

Hier haben wir aus Bequemlichkeitsgründen das Vorzeichen von M umgekehrt, also die magnetischen Niveaus statt durch M durch $-M$ abgezählt, was wegen ihrer symmetrischen Lage erlaubt ist.

Obwohl sich das Vorstehende nur auf die Niveaus $|M| \leqq l-\frac{1}{2}$ bezog, sieht man nachträglich, daß (20b) auch die Extremwerte (19) umfaßt, wenn man im Falle des oberen Vorzeichens der Quadratwurzel auch die Werte $|M| = l+\frac{1}{2}$ zuläßt. Wir können daher (19) und (20b) zusammenfassen in

$$(21)\quad \begin{cases} \varepsilon_2 = -A - \frac{1}{2}B + Mh\,\Delta\nu_H + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 B^2 + MBh\,\Delta\nu_H + \frac{1}{4}h^2\Delta\nu_H^2} \\ \qquad \text{für } |M| \leqq l+\frac{1}{2}, \\ \varepsilon_2 = -A - \frac{1}{2}B + Mh\,\Delta\nu_H - \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 B^2 + MBh\,\Delta\nu_H + \frac{1}{4}h^2\Delta\nu_H^2} \\ \qquad \text{für } |M| \leqq l-\frac{1}{2}. \end{cases}$$

Diese Zweiteilung bringt die Dublett-Struktur der Alkali-Terme (des Wasserstoffs) zum Ausdruck. Zur ersten Zeile von (21) gehören $2l+2$

magnetische Niveaus, die einem statistischen Gewicht $2l + 2$ und einer inneren Quantenzahl $j = l + \frac{1}{2}$ entsprechen, zur zweiten Zeile $2l$ magnetische Niveaus, entsprechend einem Gewicht $2l$ und einem $j = l - \frac{1}{2}$. Die Gewichts-Summe $2(2l + 1)$ ist gleich dem Doppelten des Entartungsgrades $p = 2l + 1$ vom Anfang dieses Paragraphen.

Die Lage der beiden Dublett-Linien ergibt sich aus (21) für $H \to 0$ oder, was dasselbe ist, für $\varDelta \nu_H \to 0$ zu

$$\varepsilon_2 = -A - \tfrac{1}{2}B + (l + \tfrac{1}{2})B = -A + lB \cdots j = l + \tfrac{1}{2},$$
$$\varepsilon_2 = -A - \tfrac{1}{2}B - (l + \tfrac{1}{2})B = -A - (l+1)B \cdots j = l - \tfrac{1}{2}.$$

Daraus folgt als Dublett-Abstand in energetischem Maß $\varDelta \varepsilon$ oder in Schwingungszahlen $\varDelta \nu_0$:

$$\varDelta \varepsilon = h \varDelta \nu_0 = (2l + 1)B \tag{21a}$$

und als energetischer Mittelwert

$$\varepsilon_m = -A - \tfrac{1}{2}B. \tag{21b}$$

Wir zählen bei beiden Dublett-Termen die Lage der magnetischen Komponenten von diesem Mittelwert aus und nennen die betreffende Schwingungszahl-Differenz $\varDelta \nu$, wobei also gilt

$$h \varDelta \nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_m; \tag{21c}$$

ferner führen wir als reziprokes Maß für die Stärke des Magnetfeldes das Verhältnis ein:

$$v = \frac{\varDelta \nu_0}{\varDelta \nu_H}. \tag{21d}$$

Aus (21) folgt dann unmittelbar

$$\left\{\begin{aligned} \varDelta \nu &= \varDelta \nu_H \left\{M + \tfrac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{2Mv}{l+\frac{1}{2}} + v^2}\right\} \cdots |M| \leqq j = l + \tfrac{1}{2},\\ \varDelta \nu &= \varDelta \nu_H \left\{M - \tfrac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{2Mv}{l+\frac{1}{2}} + v^2}\right\} \cdots |M| \leqq j = l - \tfrac{1}{2}. \end{aligned}\right. \tag{22}$$

Dies sind genau die Formeln der Voigtschen Theorie, Bd. I, S. 532, aus denen wir dort nicht nur den anomalen Zeeman-Effekt der Dublett-Linien bei kleinen Feldern, Fig. 132, sondern auch die Übergänge bei mittleren und den Paschen-Back-Effekt bei starken Feldern, Fig. 133 daselbst, abgelesen haben. Die Formeln sind (außer für $|M| = l + \frac{1}{2}$, s. oben) nicht mehr in H linear und genugen auch nicht (außer für kleine Felder) der Prestonschen Regel (Bd. I, S. 514).

Es sei hier wie in Bd. I darauf hingewiesen, daß die betreffenden Formeln bei Voigt recht verschieden von den obigen aussehen, da er in

Absorption, nicht in Emission, und mit Linien-Aufspaltungen, nicht mit Term-Aufspaltungen rechnete. Daß es Voigt im Jahre 1913 — ohne Quantentheorie und vollends ohne Spin-Vorstellung — überhaupt möglich war, durch formale Erweiterung der Lorentzschen magneto-optischen Ansätze die Erfahrungen beim D-Linien-Typus in derjenigen endgültigen Form darzustellen, die den letzten Resultaten der Dirac-Theorie äquivalent ist, scheint uns heutzutage geradezu erstaunlich.

Der Grenzfall kleiner Felder $H \to 0$, genauer gesagt $\Delta \nu_H \ll \Delta \nu_0$, bedarf wegen seines Zusammenhanges mit der allgemeinen Landéschen g-Formel noch eines Wortes der Erläuterung. Man schließt aus (22) fur $v \to \infty$ [oder direkter aus (21) fur $h\, \Delta \nu_H \ll (2\, l + 1)\, B$] auf die in Bd. I, S. 532, Gl. (8) gegebene Formel

$$\Delta \nu \mp \tfrac{1}{2} \Delta \nu_0 = M \left(1 \pm \frac{1}{2\, l + 1}\right) \Delta \nu_H . \tag{23}$$

Hier bedeutet die linke Seite den Abstand der M-ten magnetischen Term-Komponente von dem einen oder anderen der ursprunglichen Dublett-Term-Niveaus (statt wie bisher von ihrer Mitte). Auf der rechten Seite sehen wir in $2\, l + 1$ den Rungeschen Nenner des D-Linien-Typs (also 3 beim p-Term), vgl. Bd. I, S. 514. Der Landésche g-Faktor ist der Abstand aufeinanderfolgender magnetischer Komponenten des Zeeman-Bildes, in Teilen von $\Delta \nu_H$, also nach (23)

$$g = 1 \pm \frac{1}{2\, l + 1} . \tag{23a}$$

Dies stimmt genau mit der Zahlentafel, Bd. I, S. 517, beim Dublett-System überein und liefert z. B. (beim s-Term kommt nur das obere Vorzeichen in Betracht):

für	$p_{3/2}$	$p_{1/2}$	$d_{5/2}$	$d_{3/2}$	...	$s_{1/2}$
$g =$	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{4}{5}$	...	2

Auch die allgemeine g-Formel fur beliebige Multiplett-Systeme läßt sich aus der Spin-Vorstellung gewinnen, trotzdem die Verallgemeinerung der Dirac-Gleichung auf Mehr-Elektronen-Systeme wie wir wissen noch unbekannt ist. Aber es genugt, die genäherte, mit geeigneten Koppelungsgliedern versehene Pauli-Gleichung zugrunde zu legen. Der eleganteste Weg zur allgemeinen g-Formel und zur Multiplett-Theorie uberhaupt führt über die Gruppentheorie[1]).

Unsere Theorie enthält beim Dublett-System mehr als nur die Lage der magnetischen Aufspaltungen. Sie gestattet z. B. die Größe der feld-

[1]) Vgl. E. Wigner, Gruppentheorie. Braunschweig 1931.

freien Aufspaltung $\Delta \nu_0$ nach (21a) auf Grund der Darstellung (15) von B für die Reihe der Alkalien zu diskutieren. Man versteht auf diese Weise, daß $\Delta \nu_0$ mit wachsender Hauptquantenzahl n bei festem l abnimmt und mit wachsender Ordnungszahl Z bei festem n und l zunimmt[1]).

Sodann gestattet unsere Theorie, nachdem die Energiestörungen ε_2 gefunden sind, aus den nunmehr lösbaren Gln. (18) die x_m, y_m und somit nach (10a) und (5) die Ausgangsfunktion nullter Näherung ψ_0 zu berechnen, an welche die magnetische Störung anschließt. Die Kenntnis dieser Funktion genügt dann, um alle Fragen betreffs Intensität, Polarisation und Auswahlregeln beim Zeeman-Effekt in ausreichender Näherung zu beantworten.

Die Polarisation hat denselben Charakter wie beim normalen Zeeman-Effekt: $\Delta M = 0$ gibt π-Komponenten, $\Delta M = \pm 1$ σ-Komponenten. Bei den Auswahlregeln ist besonders interessant, daß sie im Allgemeinen die Übergänge in j nicht beschränken: nur für sehr schwache und sehr starke Felder ist $\Delta j = 0$ oder $\Delta j = \pm 1$ zu fordern; für mittlere Felder ist auch $|\Delta j| > 1$ zulässig, ohne daß die Intensität dieser Übergänge verschwinden müßte. Dies erklärt die merkwürdigen Beobachtungen von Paschen und Back bei den (PD)-Kombinationen im Triplett-Bogen- und Dublett-Funken-Spektrum der alkalischen Erden, von denen in Bd. I, S. 546, die Rede war.

[1]) Näheres hierüber gibt die Münchener Dissertation von R. Schlatterer, Ann. d. Phys. **27**, 643 (1936). Hier wird auch die oben bei Gl. (16) gelassene Lücke ausgefüllt. Bei den diesbezüglichen Rechnungen hat sich die Darwinsche Normierung der Kugelfunktionen, auf die S. 22 hingewiesen wurde, besonders bewährt.

6. Kapitel

Photo-Effekt

§ 1

Einleitung und historische Übersicht

Wir behandeln in diesem Kapitel den lichtelektrischen Effekt am einzelnen Atom, nicht den experimentell bekannteren und wichtigeren Effekt am Metall, der in den Photozellen eine ausgebreitete technische Anwendung gefunden hat. Die feineren Züge des lichtelektrischen Effekts am einzelnen Atom, insbesondere die Richtungsverteilung der Elektronen, lassen sich mit gewöhnlichem Licht nur unvollkommen studieren; man muß harte Strahlung (Röntgen- oder γ-Strahlung) benutzen, um die austretenden Elektronen in einem gut meßbaren Geschwindigkeits-Bereich zu haben.

Das besondere historische Interesse der Theorie des Photo-Effektes liegt in der Einsteinschen Arbeit vom Jahre 1905, vgl. Bd. I, S. 40. Die hier aufgestellte Bilanz zwischen der Energie $h\nu$ des Photons und der Austritts-Energie E_{kin} des Photo-Elektrons

$$E_{\text{kin}} = h\nu - |W| \tag{1}$$

($|W|$ = Ablösungsarbeit, bei Einstein diejenige aus dem Metall, bei uns diejenige aus der betreffenden Schale des Atoms) blieb vom Standpunkt der klassischen Wellentheorie ein Rätsel; es wurde, besonders bei harten Röntgenstrahlen, geradezu unmöglich langer Akkumulations-Zeiten bedürfen, um Energiebeträge von der Größenordnung $h\nu$ auf klassische Weise im Atom anzusammeln und den austretenden Photo-Elektronen auf einmal zur Verfügung zu stellen. Anders in der Wellenmechanik. Diese liefert in der Zeitabhängigkeit der durch die auffallende Lichtwelle gestörten Eigenfunktion direkt die Einsteinsche Gl. (1), als Folge der de Broglieschen Verknüpfung der Schwingungszahl stationärer Zustände mit deren Energie.

Dies hat zuerst Wentzel[1]) erkannt, der auch für nicht zu harte Strahlen das Gesetz der Richtungs-Verteilung ableiten konnte

$$J \sim \sin^2\vartheta \cos^2\varphi, \tag{2}$$

[1]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **40**, 574 (1926); **41**, 828 (1927); G. Beck, ebenda **41**, 443 (1927).

vgl. die punktierte Kurve in Fig. 26. Gl. (2) setzt polarisierte Strahlung voraus (x = Einfallsrichtung der Strahlung, y = Richtung ihrer elektrischen Feldstärke). Für unpolarisierte Strahlung hat man die in der Figur dargestellte Birne (eigentlich Doppelbirne, man hat dieselbe punktierte Kurve nach unten hin aufgetragen hinzuzudenken) durch einen birnenförmigen Wulst zu ersetzen, entsprechend der dann gültigen Gleichung $J \sim \sin^2 \vartheta$. Gl. (2) ist, was insbesondere die φ-Abhängigkeit betrifft, mit Röntgenstrahlen zwischen weiten Grenzen (0,3 bis 0,8 Å.-E.) bestätigt worden[1]) (Nebelkammer-Aufnahmen rund um den Strahl herum.)

Wentzel hatte auch bereits erkannt, daß Gl. (2) nur in erster Näherung gilt, daß sie nämlich hinsichtlich der ϑ-Abhängigkeit bei harter Strahlung einer Korrektur bedurfe. Er entnahm diese Korrektur anschaulich aus dem auf das forteilende Elektron wirkenden Lichtdruck der auffallenden Strahlung. Bei exakter Durchführung der Rechnung zweiter Näherung[2]) ergibt sich für die Photo-Elektronen, die aus der K-Schale stammen:

$$(3)\quad J \sim \sin^2 \vartheta\,(1 + 4\,\beta \cos \vartheta) \cos^2 \varphi,$$

wo $\beta = v/c$ und v die Geschwindigkeit des aus der K-Schale befreiten Elektrons bedeutet. Es ergibt sich also eine Voreilung der Photo-Elektronen in Richtung des einfallenden Strahles, vgl. die ausgezogene Kurve in Fig. 26. Die hier in Rede stehende Geschwindigkeit v des Photoelektrons ist dabei nach der wellenmechanischen Rechnung für alle Austritts-Richtungen dieselbe und in genauer Übereinstimmung mit dem Einsteinschen Gesetz.

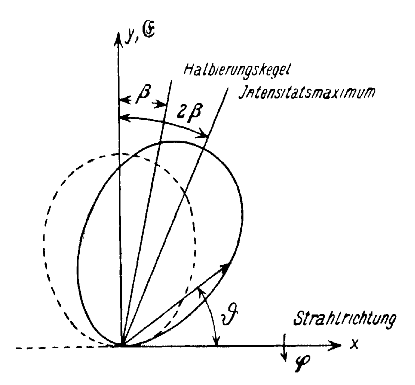


Fig. 26. Die Intensität der Photoemission = wahrscheinliche Anzahl der emittierten Elektronen ist in einem Polar-Diagramm für die Ebene $\varphi = 0$ aufgetragen: Punktierte Kurve für weiche Strahlung, ausgezogene für harte. Auf letztere beziehen sich die in § 3 erklärten Angaben „Halbierungskegel" und „Intensitätsmaximum".

[1]) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137 (1924); F. Kirchner, Ann. d. Phys. **83**, 521 (1927).

[2]) A. Sommerfeld und G. Schur, Ann. d. Phys. **4**, 409 (1930). Die im Wellenmech.-Ergänz.-Bd. gegebene Darstellung war durch Rechenfehler entstellt.

Unsere Voreilung in (3) erweist sich als doppelt so groß, wie nach der Vorstellung des Lichtdruckes ursprunglich erwartet wurde. [Nach Wentzels Überschlag sollte in (3) 2β an Stelle von 4β stehen.] Man hat also bei der strengen wellenmechanischen Rechnung das paradoxe Resultat, daß nur ein Teil der Voreilung durch den Impuls der Strahlung gedeckt wird und daß für den anderen Teil das Impuls-Äquivalent fehlt. Daraus ist zu schließen, daß das Atom als Ganzes einen Ruckstoß erfährt, und zwar durchschnittlich entgegen der Richtung des auffallenden Strahles. Mit der Aufklärung dieser Paradoxie werden wir uns in § 8 beschäftigen.

Wir machen hierzu eine prinzipielle Anmerkung: Der Photo-Effekt ist nur an gebundenen Elektronen möglich, nicht an freien (im Gegensatz zum Compton-Effekt). Bei der Herstellung der Impuls-Bilanz muß der Atomrest mitwirken. Dies bedeutet fur die Behandlung des Photo-Effektes an Metallen eine gewisse Schwierigkeit. Die „freien" Elektronen des Metalls können nicht direkt vom Licht angegriffen werden, man muß ihre Bindung an das Metallgitter berucksichtigen.

Daß die Voreilung in der K-Schale tatsächlich etwa doppelt so groß ist als die klassische Erwartung ist durch viele experimentelle Arbeiten (Bothe, Auger, Williams-Nuttal-Barlow, Anderson, Watson) sichergestellt. Wir verweisen insbesondere auf eine unter Leitung von Kirchner durchgefuhrte Untersuchung von Lutze[1]) mit besonders harten Strahlen ($\lambda = 0{,}135$ Å, $\beta = 0{,}585$), auch bezuglich genauerer Literatur-Angaben; die Übereinstimmung mit der theoretischen Formel (3) bzw. (4) ist hier fast vollkommen.

Man kann in der Berechnung höherer Korrektionen fortfahren, stößt dabei aber sofort an die Grenze, fur welche die unrelativistische Rechnung noch gültig ist. (Über eine erste relativistische Korrektion werden wir in § 8 berichten.) Eine im Schrödingerschen Sinne exakte Formel, die also in beliebiger Näherung gelten würde, wenn man die relativistischen Änderungen vernachlässigen dürfte, wurde fast gleichzeitig von Fischer[2]) (auf Anregung von Wentzel) und Sauter[3]) gegeben. Sauter benutzt umständliche Reihen in Polarkoordinaten, Fischer rechnet in parabolischen Koordinaten. Wir werden die betreffende Formel in § 4 auf einfacherem

[1]) E. Lutze, Münchener Dissertation; Ann. d. Phys. **9**, 858 (1931). Vgl. auch eine Arbeit von F. F. H. Eggleston und L. A. Martin, Proc. Roy. Soc. **162**, 95 (1937), wo ebenfalls eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem Versuch (K-Schale von Argon) und der wellenmechanischen Erwartung konstatiert wird.

[2]) J. Fischer, Ann. d. Phys. **8**, 821 (1931); **11**, 489 (1931).

[3]) F. Sauter, ebenda **9**, 217 (1931); **11**, 454 (1931).

Wege durch direktes Ausintegrieren der betreffenden Matrix-Elemente wiederfinden. Sie lautet

$$J \sim \frac{\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{(1 - \beta \cos \vartheta)^4}, \tag{4}$$

sofern man eine in § 4 mit γ bezeichnete Korrektions-Größe streicht, die bei nicht-relativistischer Rechnung nicht mehr garantiert werden kann und von der in § 8 gezeigt wird, daß sie tatsächlich in erster relativistischer Näherung verschwindet. Entwickelt man (4) nach Potenzen von β, so erhält man als zweite Näherung wieder Gl. (3), während die höheren Näherungen mit β^2, β^3, ... nicht mehr zuverlässig sind. Deshalb geht Gl. (4) eigentlich nicht weiter als (3); sie empfiehlt sich aber wegen ihrer durchsichtigen Bauart.

Diese Bauart bewährt sich insbesondere, wenn wir in § 6 übergehen zu dem Photo-Effekt in der L-Schale. Die Formeln werden komplizierter; interessant ist besonders, daß neben „anisotropen" Bestandteilen, d. h. solchen von der besprochenen Birnenform, auch „isotrope" Bestandteile auftreten, für die das Polar-Diagramm der Photo-Emission, wenn man von der Voreilung absieht, kugelförmig ist.

Man hat oft versucht, die photo-elektrischen Rechnungen dadurch zu vereinfachen, daß man die exakte Eigenfunktion des austretenden Elektrons angenähert als ebene Welle darstellt. Dies führt zwar in der K-Schale zur richtigen Verteilung, aber nicht in der L-Schale, wo der isotrope Bestandteil verlorengehen würde. Tatsächlich ist dieser isotrope Anteil in genauen Messungen von Auger an der L-Schale mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Wir werden im allgemeinen stationär rechnen, d. h. den Dauerzustand der Photo-Emission bei dauernder Einstrahlung betrachten. Es ist aber lehrreich, auch die Diracsche Störungs-Theorie heranzuziehen und das Einsetzen des Photo-Effektes zu betrachten. Dies wird in § 7 geschehen.

Die vorangehenden Formeln (2) bis (4) sind hier nur bis auf einen Proportionalitäts-Faktor (Zeichen $\sim$) hingeschrieben worden. Indem wir diesen hinzufügen und über alle Richtungen integrieren, erhalten wir die gesamte Ausbeute an Photo-Elektronen, aus der wir dann den sogenannten „wahren Absorptions-Koeffizienten" der einfallenden Strahlung berechnen können. Dies wird in § 5 für die K-Schale diskutiert werden.

§ 2

Der Photo-Effekt in der K-Schale, stationäre Störungs-Rechnung in Polar-Koordinaten

Wir knüpfen an die Dispersions-Theorie in Kap. V, § 3, an. Die auffallende Lichtwelle beschreiben wir wie dort durch den Ansatz (1, 1a) und durch Fig. 22. Der durch sie gestörte Zustand des Atoms wird durch Gl. (11) daselbst gegeben. Während wir aber früher nur den Beitrag der diskreten Eigenwerte hingeschrieben haben, wollen wir jetzt nur den Beitrag des kontinuierlichen Eigenwertspektrums zum Ausdruck bringen und die hinzutretende Summe über die diskreten Eigenwerte durch ... andeuten. Der Energie-Parameter im kontinuierlichen Spektrum sei W, die Eigenfunktion $\psi(W)$. W_0 und ψ_0 mögen den ursprünglichen Zustand, also insbesondere den Aufenthalt des Elektrons in der K-Schale charakterisieren. Die genannte Gl. (11) lautet dann:

$$(1)\quad u = \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar} W_0 t} + \cdots + \frac{i e}{m} \frac{h E}{4 \pi \nu} \left\{ X e^{-\frac{i}{\hbar}(W_0 + h\nu) t} + Y e^{-\frac{i}{\hbar}(W_0 - h\nu) t} \right\}$$

$$X = \sum \int \frac{A(W)\, \psi(W)\, dW}{W_0 - W + h\nu}, \qquad Y = \sum \int \frac{A(W)\, \psi(W)\, dW}{W_0 - W - h\nu}.$$

In der ersten Zeile dieser Gleichungen ergibt sich die Konstante vor der $\{\ \}$ aus der entsprechenden Konstante in (V. 3. 11), wenn man die dort vorangehenden Gln. (4) und (1a) berücksichtigt; E bedeutet die Amplitude der Feldstärke $\mathfrak{E}_y$ in der einfallenden Lichtwelle.

Mit dem Zeichen $\sum \int$ hat es folgende Bewandtnis: Wenn wir in Polar-Koordinaten rechnen, bilden die Eigenfunktionen ψ in energetischer Hinsicht ein Kontinuum, aber sie hängen gleichzeitig von den Quantenzahlen der Winkel-Koordinaten in diskontinuierlicher Weise ab [l, m-Entartung; statt $\psi(W)$ wäre ausführlicher zu schreiben $\psi_{l\,m}(W)$]. Um alle Zustände aufzuzählen, haben wir über W von 0 bis ∞ zu integrieren, außerdem aber über l, m zu summieren.

Beim Vergleich der jetzigen Formel (1) mit der zitierten früheren (11) bemerken wir, daß A_{jk} jetzt vertreten ist durch $A(W)\,dW$ unter Weglassung des Hinweises k auf den ungestörten Zustand. Die Bedeutung von $A(W)$ ist analog zu den Gln. (9) und (9a) von S. 362:

$$(2)\qquad \frac{\partial \psi_0}{\partial y} e^{\pm 2\pi i \frac{x}{\lambda}} = \cdots + \sum \int A(W)\, \psi(W)\, dW.$$

$$(2\text{a})\qquad A(W) = \int \psi^*(W) \frac{\partial \psi_0}{\partial y} e^{\pm 2\pi i \frac{x}{\lambda}}\, d\tau.$$

Hier gehört, wie aus den zitierten Gleichungen von S. 362 hervorgeht, das Zeichen $+$ bei $2\pi i$ zu X, das Zeichen $-$ zu Y.

Wir beschäftigen uns zunächst mit dem Zeit-Faktor von X in Gl. (1). Dieser zeigt uns durch seine ( ) die kinetische Energie des emittierten Elektrons an. Sie ist also

$$E_{\text{kin}} = W_0 + h\nu = h\nu - |W_0|. \tag{3}$$

W_0 ist negativ als Energie des im Anfangszustande gebundenen Elektrons. Wir haben daher $W_0 = -|W_0|$ geschrieben, wo dann $|W_0|$ die Ablosungs- oder Ionisierungs-Arbeit des Anfangs-Zustandes (insbesondere der K-Schale) bedeutet. Gl. (3) ist also identisch mit der Einsteinschen licht-elektrischen Gleichung (1. 1). Sie ist hier, wenn auch nicht wellentheoretisch erklärt, so doch aufs engste mit den Grundannahmen der Wellenmechanik verwoben. Eine Erklärung findet sie nur in der korpuskularen Vorstellung diskreter, im Licht enthaltener Energie-Elemente von der Große $h\nu$.

Was andererseits den Faktor von Y in Gl. (1) betrifft, so brauchen wir ihn hier nicht zu besprechen, da wir sehen werden, daß Y zur Photo-Emission nichts beiträgt.

Es handle sich sodann um den Faktor $\psi(W)$ im Ausdruck von X. Außer von W hängt dieser Faktor von den Koordinaten des Aufpunktes ab. Wir interessieren uns aber wesentlich nur fur Aufpunkte in großer Entfernung vom Atom und können daher fur ψ seine asymptotische Darstellung einsetzen. ψ zerlegt sich, wie wir wissen, in zwei Teile, eine einlaufende und eine auslaufende Kugelwelle, dargestellt durch die beiden Ausdrucke Q_1, Q_2 in (II. 7. 33, 34). Wir werden sehen, daß, wie es physikalisch zu fordern ist, nur die auslaufende Welle (die Photo-Emission) in unsern Formeln bei geeigneter Interpretation derselben wirksam ist. Zunachst aber mussen wir mit dem vollständigen asymptotischen Ausdruck der Eigenfunktion ψ rechnen. Wir setzen daher

$$\psi = \tfrac{1}{2}\left(\psi_{\text{as}}^{(1)} + \psi_{\text{as}}^{(2)}\right). \tag{4}$$

Daraufhin zerfällt unser Integral X in zwei Summanden, die wir zusammenfassend schreiben

$$X^{(1,2)} = \sum \int_0^{(\infty)} \frac{A(W)\,dW}{W_0 - W + h\nu}\,\psi_{\text{as}}^{(1,2)}, \quad X = \tfrac{1}{2}\left(X^{(1)} + X^{(2)}\right). \tag{4a}$$

Wir führen als bequemere Integrations-Variable statt W eine Wellenzahl k ein durch die Beziehung

$$W = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \tag{5}$$

und setzen im Anschluß an (3)

$$W_0 + h\nu = h\nu - |W_0| = \frac{\hbar^2}{2m}k_0^2. \tag{5a}$$

k_0 ist dann die Wellenzahl, mit der das Photo-Elektron nach dem Einsteinschen Gesetz das Atom verläßt. Aus (5) und (5a) folgt

$$\frac{dW}{W_0 - W + h\nu} = \frac{2k\,dk}{k_0^2 - k^2} \tag{5b}$$

und (4a) geht uber in:

$$X^{(1,2)} = \sum \int_0^\infty A(k)\,\psi_{as}^{(1,2)}(k)\,\frac{2k\,dk}{k_0^2 - k^2}. \tag{6}$$

Durch unsere Schreibweise $A(k)$ und $\psi(k)$ haben wir angedeutet, daß wir diese Größen fernerhin als Funktionen von k (statt wie bisher von W) ansehen wollen.

Über den Integrationsweg in (6) ist folgendes zu sagen: Er wäre zunächst, einem durchweg reellen W entsprechend, längs der positiv reellen k-Achse von 0 bis ∞ zu führen. Das ist aber unmöglich wegen des Nenners $k_0^2 - k^2$, der fur $k = k_0$ verschwindet. Wir müssen dieser Singularität ausweichen, entweder nach unten hin, ausgezogener Weg in Fig. 27, oder nach oben hin, punktierter. Wir tun das erstere, und zwar deshalb, um die einstrahlende, auf das Atom hin konvergierende Kugelwelle unschädlich zu machen, die durch $\psi_{as}^{(1)}$ dargestellt sein moge. Wir haben ja nach (II. 7. 33), wenn wir nur die im Augenblick wesentlichen Bestandteile von $\psi_{as}^{(1,2)}$ andeuten und die Zeitabhängigkeit wie gewöhnlich in der Form $e^{-i\omega t}$ voraussetzen:

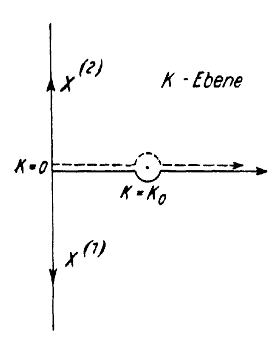


Fig. 27.
Integrationswege für $X^{(1)}$ und $X^{(2)}$ in der k-Ebene. Als ursprünglicher Weg gilt der ausgezogene; der punktierte würde auf „Einstrahlung" führen.

$$\psi_{as}^{(1)} \sim \frac{e^{-ikr}}{r}, \qquad \psi_{as}^{(2)} \sim \frac{e^{+ikr}}{r}.$$

In $X^{(1)}$ können wir daraufhin den ausgezogenen Weg nach der negativ-imaginären Achse der k-Ebene hinuberziehen, ohne an eine Singularität anzustoßen, wobei der Integrand im Unendlichen der negativ-imaginären Halbebene verschwindet. Längs der ganzen negativ-imaginären Achse haben wir gleichzeitig

$$\psi_{as}^{(1)} \sim \frac{e^{-|k|r}}{r} \to 0 \text{ für } r \to \infty,$$

so daß $X^{(1)}$ für $r \to \infty$ verschwindet.

Umgekehrt bei $X^{(2)}$. Der ausgezogene Weg ist jetzt nach der positiv-imaginären Halbebene hinüberzuziehen, wo er im Unendlichen verschwindet: ebenso längs der positiv-imaginären Achse, wegen

$$\psi_{as}^{(2)} \sim \frac{e^{-|k|r}}{r} \to 0 \text{ für } r \to \infty.$$

Aber der Weg bleibt jetzt an der singulären Stelle $k = k_0$ hängen. Der Umlauf um diese Stelle, auf den sich $X^{(2)}$ reduziert, liefert

$$X^{(2)} = -2\pi i \sum A(k_0)\, \psi_{as}^{(2)}(k_0). \tag{6a}$$

Hätten wir dagegen den punktierten Weg benutzt, so hätten wir nach demselben Verfahren gefunden:

$$X^{(2)} = 0, \quad X^{(1)} = 2\pi i \sum A(k_0)\, \psi_{as}^{(1)}(k_0), \tag{6b}$$

also statt der Ausstrahlung eine unphysikalische Einstrahlung. Die hier auftretende Doppeldeutigkeit hat ihren Grund darin, daß allgemein ein Wellenproblem erst eindeutig wird durch Hinzufugen einer Grenzbedingung im Unendlichen, der „Ausstrahlungs-Bedingung", vgl. Anm. 1 S. 384. Dieser Bedingung haben wir durch Bevorzugung unseres ausgezogenen Integrations-Weges genugt.

Im Anschluß an Fig. 27 läßt sich nun auch leicht unsere obige Behauptung begrunden, daß der Bestandteil Y in Gl. (1) keinen Beitrag zur Photo-Emission leistet. Fuhren wir nämlich die Substitution (5) in Y aus, so erhalten wir zwei Ausdrucke $Y^{(1,2)}$, welche wieder durch Gl. (6) dargestellt werden, mit dem Unterschiede, daß der Nenner jetzt heißt $k_0'^2 - k^2$ mit

$$k_0'^2 = -h\nu + W_0 = -h\nu - |W_0| < 0. \tag{6c}$$

k_0' ist also imaginär. Wir können daher die Integration sowohl in $Y^{(1)}$ wie in $Y^{(2)}$ ins Unendliche der (negativ- bzw. positiv-imaginären) k-Ebene hinuberziehen, ohne auf der reellen Achse an einem Residuum hängen zu bleiben. Daß die Pole $k = \pm i|k_0'|$ keinen Beitrag zur Integration uber die imaginären Halbachsen liefern, liegt daran, daß an diesen Stellen $\psi_{as}^{(1,2)}$ fur $r \to \infty$ verschwinden wie $\exp(-|k_0|r)$.

Wir schreiben jetzt das allgemeine, durch die Quantenzahlen l, m charakterisierte Glied der Reihe (6a) hin. Die zu diesen Quantenzahlen gehorende Eigenfunktion ist nach den Gln. (1), (11), (28) in Kap. II, § 7, wenn wir sogleich k durch k_0 ersetzen:

$$\psi_{lm} = N_{lm} R_l(k_0, r)\, P_l^m(\cos\vartheta) \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\, m\varphi, \tag{7}$$

$$R_l(k_0, r) = (2ik_0 r)^{-l-1} \frac{1}{2\pi} \oint (x+\tfrac{1}{2})^{n-l-1}(x-\tfrac{1}{2})^{-n-l-1} e^{-2ik_0 rx}\, dx. \tag{7a}$$

In (7) haben wir, was fur das Folgende bequem ist, $e^{i m \varphi}$ ersetzt durch $\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} m\varphi$, so daß wir m weiterhin als positiv rechnen können. n bedeutet nach früherem Z/ika, also hier Z/ik_0a.

Der in (6a) vorkommende asymptotische Wert $\psi_{as}^{(2)}(k_0)$ dieser Eigenfunktion ist dann nach Gl. (30) von S. 122

$$\psi_{as}^{(2)}(k_0) = Q_2 N_{lm} P_l^m(\cos\vartheta) \begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} m\varphi, \tag{8}$$

$$\tfrac{1}{2} Q_2 = e^{ik_0 r}(-2ik_0 r)^{n-1} \frac{e^{i\pi\left(n+\frac{l}{2}\right)}}{\Gamma(-n+l+1)}. \tag{8a}$$

Andererseits ist der in (6a) vorkommende Faktor $A(k_0)$ durch (2a) gegeben (bei positiver Wahl des Vorzeichens im Exponenten von e, vgl. dort); für $\psi^*(W)$ ist dabei das Konjugierte des Ausdrucks (7) einzusetzen (nicht etwa des asymptotischen Wertes (8)!). Es wird also, wenn wir $d\tau$ in Polarkoordinaten anschreiben, $d\tau = r^2\,dr\,d\omega$, $d\omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$ und die charakterisierenden Indizes l, m zu A hinzufugen.

$$A_{lm}(k_0) = N_{lm}\int_0^\infty r^2\,dr\,R_l^*(k_0, r)\int d\omega\,P_l^m(\cos\vartheta) \begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} m\varphi\,\frac{\partial\psi_0}{\partial y}\,e^{2\pi i\frac{x}{\lambda}}. \tag{9}$$

Die Bedeutung von ψ_0 entnehmen wir aus der Tabelle von S. 89

$$\psi_0 = -\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Z\frac{r}{a}}. \tag{10}$$

Legen wir die Polarkoordinaten wie in Fig. 26 von S. 437, setzen also

$$x = r\cos\vartheta,\quad y = r\sin\vartheta\cos\varphi,\quad z = r\sin\vartheta\sin\varphi,$$

so wird

$$\frac{\partial\psi_0}{\partial y} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\frac{y}{r}\,e^{-Z\frac{r}{a}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\sin\vartheta\cos\varphi\,e^{-Z\frac{r}{a}}, \tag{10a}$$

und

$$e^{2\pi i\frac{x}{\lambda}} = e^{2\pi i\frac{r}{\lambda}\cos\vartheta}. \tag{10b}$$

Somit schreibt sich der Winkel-Bestandteil von (9) folgendermaßen:

$$\int d\omega\cdots = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Z\frac{r}{a}}\cdot\Phi\cdot\Theta, \tag{11}$$

$$\Phi = \int_0^{2\pi} d\varphi \begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix} m\varphi\cos\varphi, \tag{11a}$$

$$\Theta = \int_0^{\pi}\sin^2\vartheta\,d\vartheta\,P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{2\pi i\frac{r}{\lambda}\cos\vartheta}. \tag{11b}$$

Das Integral Φ läßt sich sofort ausführen. Wir haben nämlich

$$\int d\,\varphi \sin m\,\varphi \cos \varphi = 0 \text{ für alle } m, \tag{12}$$

$$\int d\,\varphi \cos m\,\varphi \cos \varphi = \begin{cases} 0 & \text{fur alle } m \neq 1 \\ \pi & \text{fur } m = 1 \end{cases}. \tag{12a}$$

Daraus folgt bereits, daß alle mit $\sin m\,\varphi$ gebildeten A_{lm}, Gl. (9), verschwinden und daß auch von den mit $\cos m\,\varphi$ gebildeten A_{lm} nur A_{l1} zu berücksichtigen ist.

Um sodann das Integral Θ auszuführen, in dem wir nach dem eben Gesagten $m = 1$ setzen durfen, entwickeln wir

$$e^{2\pi i \frac{r}{\lambda} \cos\vartheta} = 1 + 2\pi i \frac{r}{\lambda} \cos\vartheta + \cdots \tag{13}$$

und unterscheiden die beiden Fälle:

a) weiche Strahlung, erste Naherung,

b) harte Strahlung, zweite Naherung.

Im Falle a) brechen wir (13) mit dem ersten Gliede ab, indem wir annehmen, daß λ groß sei gegenuber demjenigen Kernabstand r_0, in dem der Hauptteil der photoelektrischen Wirkung stattfindet. Wir bemerken dabei, daß r_0 jedenfalls nicht größer als a sein wird, weil bei der Integration nach r alle Werte $r > a$ durch die Bauart von ψ_0, Gl. (10), ohnehin unterdruckt werden. Wir haben dann

$$\Theta = \int_0^\pi \sin^2\vartheta\, d\vartheta\, P_l^1 (\cos\vartheta). \tag{13a}$$

Im Falle b) genugt es, außer dem ersten auch das zweite Glied von (13) mitzunehmen; hohere Glieder, die wegen Vernachlässigung der Relativitäts-Korrektionen problematisch sind, werden wir erst in § 4 berucksichtigen. Wir haben dann

$$\Theta = \int_0^\pi \sin^2\vartheta\, d\vartheta\, P_l^1 (\cos\vartheta) \left(1 + 2\pi i \frac{r}{\lambda} \cos\vartheta\right). \tag{13b}$$

Die Ausrechnung von (13a), (13b) wird evident, wenn wir bedenken, daß in der ublichen Normierung

$$P_1^1 = \sin\vartheta, \quad P_2^1 = 3 \sin\vartheta \cos\vartheta \tag{14}$$

ist. Dann schreibt sich mit $x = \cos\vartheta$

a) weiche Strahlung

$$\Theta = \int_{-1}^{+1} P_1^1(x)\, P_l^1(x)\, d\,x; \tag{15a}$$

b) harte Strahlung

$$\Theta = \int_{-1}^{+1} P_1^1(x) P_l^1(x)\, d\, x + \frac{2\pi i}{3} \frac{r}{\lambda} \int_{-1}^{+1} P_2^1(x) P_l^1(x)\, d\, x. \tag{15b}$$

Aus (15a) schließt man unmittelbar auf Grund der Orthogonalität der Kugelfunktionen:

$$\Theta = 0, \text{ außer fur } l = 1.$$

Von allen Koeffizienten A_{l1} bleibt also als nicht-verschwindend allein A_{11} ubrig. Die ganze Reihe (6a) reduziert sich also auf das eine Glied:

$$X^{(2)} = -2\pi i A_{11} \psi_{as}^{(2)}(k_0)$$

und hat wegen Gl. (8), in der $l = m = 1$ zu setzen und nur das cos-Glied beizubehalten ist, die Winkel-Abhängigkeit

$$X^{(2)} \sim P_1^1(\cos\vartheta) \cos\varphi,$$

d. i. wegen (14)

$$X^{(2)} \sim \sin\vartheta \cos\varphi.$$

Dieselbe Winkel-Abhangigkeit hat aber auch unser X sowie die Wellenfunktion u, Gl. (1), da das erste Glied derselben und die durch ... angedeuteten Beiträge des diskreten Spektrums für $r \to \infty$ verschwinden; das Verschwinden des Y-Gliedes wurde bereits oben besprochen. Wir haben also auch

$$u \sim \sin\vartheta \cos\varphi \text{ und } |u|^2 \sim \sin^2\vartheta \cos^2\varphi.$$

$|u|^2$ bedeutet aber die Dichte der austretenden Elektronen und ist daher auch proportional zu der in § 1 mit J bezeichneten Intensität der Elektronen-Emission. Für weiche Strahlung haben wir daher

$$J \sim \sin^2\vartheta \cos^2\varphi, \tag{16}$$

wie wir in (1. 2) behaupteten.

Weniger einfach wird die Berechnung der Winkelverteilung für harte Strahlung. Gl. (15b) zeigt, daß es zwei Werte von l gibt, für die $\Theta \neq 0$, nämlich $l = 1$ und $l = 2$. Nach der ublichen Normierungsformel (I. 9. 30) berechnen wir aus (15b):

$$\left\{\begin{aligned} &\text{für } l = 1 \ldots \Theta = \int_{-1}^{+1} [P_1^1(x)]^2 d\, x = \tfrac{4}{3}, \\ &\text{für } l = 2 \ldots \Theta = \frac{2\pi i}{3} \frac{r}{\lambda} \int_{-1}^{+1} [P_2^1(x)]^2\, d\, x = \frac{8\pi i}{5} \frac{r}{\lambda}. \end{aligned}\right. \tag{17}$$

Hieraus folgt, daß zwei Koeffizienten aus der Reihe A_{l1} von Null verschieden sind, nämlich A_{11} und A_{21}. Wir berechnen aus (9), (11), (12a) und (17):

$$
\left\{
\begin{aligned}
A_{11} &= N_{11}\,\tfrac{4}{3}\sqrt{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\int_0^\infty r^2\,d\,r\,R_1^*(k_0,r)\,e^{-Z\frac{r}{a}}, \\
A_{21} &= N_{21}\,\frac{8\pi i}{5\lambda}\sqrt{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\int_0^\infty r^3\,d\,r\,R_2^*(k_0\,r)\,e^{-Z\frac{r}{a}}.
\end{aligned}
\right. \tag{18}
$$

Hier benutzen wir für R die Darstellung (7a) (unter Vorzeichen-Umkehrung von i und n wegen Übergang zum Konjugierten) und führen die Integration nach r aus. Sie ist für beide A die gleiche [die Faktoren r^2 bzw. r^3 heben sich gegen den Faktor $(2\,i\,k_0\,r)^{-l-1}$ in (7a)], nämlich

$$
\int_0^\infty d\,r\,e^{-\left(\frac{Z}{a} - 2\,i\,k_0\,x\right)r} = -\frac{1}{2\,i\,k_0\,x - \frac{Z}{a}} = -\frac{1}{2\,i\,k_0\left(x - \frac{n}{2}\right)},
$$

letzteres wegen der bei Gl. (7a) bemerkten Bedeutung von $n = Z/i k_0 a$. Dadurch reduzieren sich die Ausdrücke (18) auf

$$
\left\{
\begin{aligned}
A_{11} &= N_{11}\,\tfrac{4}{3}\sqrt{\pi}\,(2\,i\,k_0)^{-3}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\frac{1}{2\pi} \\
&\qquad \oint (x+\tfrac{1}{2})^{-n-2}\,(x-\tfrac{1}{2})^{n-2}\,\frac{d\,x}{x-\frac{n}{2}}, \\
A_{21} &= -N_{21}\cdot\frac{8\pi i}{5\lambda}\sqrt{\pi}\,(2\,i\,k_0)^{-4}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\frac{1}{2\pi} \\
&\qquad \oint (x+\tfrac{1}{2})^{-n-3}\,(x-\tfrac{1}{2})^{n-3}\,\frac{d\,x}{x-\frac{n}{2}}.
\end{aligned}
\right. \tag{18a}
$$

Jetzt lassen sich aber auch die restlichen komplexen Integrale nach x ausführen. Sie sind, vgl. S. 118 bei Gl. (16), um den Verzweigungsschnitt $x = -\frac{1}{2}$ bis $x = +\frac{1}{2}$ herum zu erstrecken und lassen sich auf das Residuum im Punkte $x = n/2$ zurückführen. Man erhält so für das erste bzw. zweite Integral

$$
-i\,2^4\,(n+1)^{-n-2}\,(n-1)^{n-2} \quad\text{bzw.}\quad -i\,2^6\,(n+1)^{-n-3}\,(n-1)^{n-3}
$$

und für das Verhältnis des zweiten zum ersten

$$
\frac{4}{n^2-1}.
$$

Aus (18a) schließt man daraufhin

$$\frac{A_{21}}{A_{11}} = -\frac{N_{21}}{N_{11}} \frac{12\pi}{5\lambda k_0} \frac{1}{n^2-1}. \tag{18b}$$

Unsere Summe (6a) wird jetzt zweigliedrig. Wir schreiben sie in der Form

$$X^{(2)} = -2\pi i A_{11} \psi_{11} \left(1 + \frac{A_{21}}{A_{11}} \frac{\psi_{21}}{\psi_{11}}\right), \tag{19}$$

wo ψ_{11} und ψ_{21} die asymptotischen, für die betreffenden l, m spezialisierten Ausdrucke aus Gl. (8) bedeuten. Es ist also

$$\frac{\psi_{21}}{\psi_{11}} = \frac{N_{21}}{N_{11}} \frac{P_2^1}{P_1^1} \frac{\Gamma(-n+2)}{\Gamma(-n+3)} = \frac{N_{21}}{N_{11}} \cdot \frac{3\cos\vartheta}{-n+2}, \tag{19a}$$

und wenn wir bei dem vor der Klammer in (19) stehenden ψ_{11} nur die Winkelabhängigkeit zum Ausdruck bringen,

$$\psi_{11} \sim \sin\vartheta \cos\varphi. \tag{19b}$$

Indem man (18b) und (19a), (19b) in (19) einsetzt, erhalt man

$$X = \tfrac{1}{2} X^{(2)} \sim \sin\vartheta\cos\varphi \left(1 + \left(\frac{N_{21}}{N_{11}}\right)^2 \frac{36\pi}{5\lambda k_0} \frac{\cos\vartheta}{(n^2-1)(n-2)}\right). \tag{20}$$

Wegen Bestimmung der Normierungs-Faktoren erinnern wir an Kap. II, § 8. Aus der dortigen Gl. (12) folgt

$$\left(\frac{N_{21}}{N_{11}}\right)^2 = \frac{5}{3} \frac{2!}{3!} \left|\frac{\Gamma(n+3)}{\Gamma(n+2)}\right|^2 = \frac{5}{9} |n+2|^2.$$

Wir setzen dies in (20) ein und gehen zu $|X|^2$ uber, wobei wir das Korrektionsglied mit $\cos\vartheta$ nur in erster Ordnung mitzunehmen haben. Als Faktor von $\cos\vartheta$ in der Klammer ergibt sich dabei (n ist rein imaginär, n^2 also reell):

$$\frac{4\pi}{\lambda k_0} \frac{|n+2|^2}{n^2-1} \left(\frac{1}{n-2} + \frac{1}{-n-2}\right) = \frac{16\pi}{\lambda k_0} \frac{1}{1+|n|^2}. \tag{20a}$$

Wir erhalten somit aus (20)

$$|X|^2 \sim \sin^2\vartheta\cos^2\varphi \left(1 + \frac{16\pi}{\lambda k_0} \cdot \frac{\cos\vartheta}{1+|n|^2}\right). \tag{21}$$

Dies läßt sich aber noch weiter vereinfachen. Wegen $n = Z/ik_0 a$ wird zunächst

$$\frac{1}{k_0} \frac{1}{1+|n|^2} = \frac{k_0}{\left(\frac{Z}{a}\right)^2 + k_0^2}. \tag{21a}$$

Setzen wir weiter die in (5a) vorkommende Ablösearbeit $|W_0|$, für Wasserstoff berechnet, gleich $e^2Z^2/2a$, so kann (5a) geschrieben werden:

$$k_0^2 + \frac{m e^2}{\hbar^2}\frac{Z^2}{a} = \frac{4\pi m \nu}{\hbar}. \tag{21b}$$

Hieraus folgt wegen $me^2/\hbar^2 = 1/a$ und $\nu = c/\lambda$.

$$\left(\frac{Z}{a}\right)^2 + k_0^2 = \frac{4\pi m c}{\lambda\hbar}. \tag{21c}$$

Wegen (21a, c) wird nun der Faktor von $\cos\vartheta$ in (21) gleich

$$\frac{4k_0\hbar}{mc} = 4\frac{v}{c} = 4\beta, \tag{21d}$$

weil nach de Broglie $k_0\hbar$ gleich dem Impuls mv ist. Ebenso wie v bezieht sich auch β auf die Geschwindigkeit des austretenden Photoelektrons.

Wie bereits oben bei der Behandlung der weichen Strahlung hervorgehoben, ist die Elektronendichte $|u|^2$ und die Intensität J der Elektronen-Emission mit $|X|^2$ proportional. Wegen (21) und (21d) haben wir also endgültig

$$J \sim \sin^2\vartheta\cos^2\varphi\,(1 + 4\beta\cos\vartheta). \tag{22}$$

Die harte Strahlung zeigt gegenüber der weichen, Gl. (16), in Übereinstimmung mit Gl. (1.3), eine Voreilung der Photo-Emission im Sinne der einfallenden Strahlung, die durch das Korrektionsglied mit β gegeben wird. Zur Veranschaulichung vergleiche man nochmals Fig. 26 in § 1.

Wir schließen mit einigen methodisch-kritischen Bemerkungen:

a) Unsere Rechnung ist nicht-relativistisch durchgeführt und daher nur für nicht zu harte Strahlung (nicht zu große β) berechtigt. Dies zeigt sich schon darin, daß für $\beta > \frac{1}{4}$ nach Gl. (22), ein Gebiet $\cos\vartheta <$ $-1/4\beta$ existieren würde, in dem J negativ wäre, was natürlich physikalisch sinnlos ist.

b) Unsere Rechnung war von Anfang an auf die K-Schale spezialisiert. Für die L-Schale (vgl. § 6) wird die Voreilung wesentlich komplizierter. Auch die allgemeine Proportionalität der Emission mit $\cos^2\varphi$, die ihren Grund in dem Auftreten lediglich der ersten zugeordneten Kugelfunktionen P_l^1 hatte, gilt dann nicht mehr.

c) Unsere Rechnung operierte mit den speziellen Eigenfunktionen des Wasserstoff-Grundzustandes (bei Z-facher Kernladung), wird aber für die K-Schale beliebiger Atome in Anspruch genommen. Bei letzteren ist der Wasserstoff-Radius a mit dem Radius der K-Schale und die Ablöse-Arbeit $|W_0|$ des Wasserstoffs mit der K-Ionisierungs-Arbeit gleichzusetzen. Der

Umstand, daß in der Endformel (22) die besonderen Wasserstoff-Konstanten $a, |W_0|$ herausfallen und nur die bereits durch die energetische Einstein-Gleichung festgelegte Austrittsgeschwindigkeit β vorkommt, rechtfertigt nachträglich unsere Übertragung vom Wasserstoff auf beliebige Atome.

§ 3

Diskussion der Voreilung, Auflösung eines diesbezüglichen Paradoxons

Aus der letzten Formel ergibt sich unmittelbar, daß bei zunehmender Härte der Strahlung (zunehmendem $h\nu$ und daher auch zunehmendem β) das Maximum der Photo-Emission nach vorn verschoben wird. In der Tat liefert Gl. (2. 22) fur dieses Maximum

$$\frac{dJ}{d\vartheta} = \cos^2\varphi \, \frac{d}{d\vartheta}\{\sin^2\vartheta + 4\beta\sin^2\vartheta\cos\vartheta\} = 0.$$

Daraus folgt, wenn man nach der Differentiation in dem mit β multiplizierten Korrektionsgliede, wie bei weicher Strahlung, $\cos\vartheta = 0$, $\sin\vartheta = 1$ setzt:

$$(1) \qquad \cos\vartheta_{\max} = 2\beta > 0, \quad \vartheta_{\max} = \frac{\pi}{2} - 2\beta.$$

Wir fragen ferner nach dem „Halbierungskegel", weil dieser für die praktische Auszählung von Photobahnen in der Wilson-Kammer nützlich ist. Es sei dies der um $\vartheta = 0$ beschriebene Kreiskegel von solchem Öffnungswinkel ϑ_h, daß er gerade die Hälfte aller emittierten Photobahnen in sich faßt, daß also gilt:

$$\int_0^{\vartheta_h} J \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \int_{\vartheta_h}^{\pi} J \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Die Ausrechnung ergibt nach (2. 22), wenn man alle höheren Potenzen von $\cos\vartheta_h$ streicht und in den Korrektionsgliedern mit β wieder $\sin\vartheta = 1$, $\cos\vartheta = 0$ setzt:

$$(2) \qquad \cos\vartheta_h = \beta, \quad \vartheta_h = \frac{\pi}{2} - \beta.$$

Aus (1) und (2) folgt, daß der Mantel des Halbierungskegels in der Mitte verläuft zwischen $\vartheta = \pi/2$ und $\vartheta = \vartheta_{\max}$. Dies ist in Fig. 26 von S. 437 angedeutet.

Als physikalischer Grund der Voreilung wurde in § 1 der Lichtdruck oder, was dasselbe ist, der Impuls $h\nu/c$ der einfallenden Strahlung vermutet. Wir berechnen die sich von hieraus ergebende Voreilung zunächst in naheliegender elementarer Weise[1]).

---

[1]) Ähnlich wie E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. **121**, 129 (1928); vgl. insbesondere S. 613.

Wir stellen uns vor, daß irgend eines der Photo-Elektronen ohne Lichtdruck unter dem Winkel ϑ_0 gegen den einfallenden Strahl austreten würde, und setzen seinen Impuls OP (vgl. Fig. 28) mit dem Impuls $PQ = h\nu/c$ des einfallenden Lichtes zusammen zu dem resultierenden Impuls OQ, welcher die Richtung ϑ und die durch das Einsteinsche Gesetz bestimmte Größe mv haben möge. Der ursprüngliche Impuls OP wird dadurch nach vorn geneigt um einen Winkel δ, der sich aus dem Dreieck POR bestimmt zu

$$\sin\delta = \frac{h\nu}{c} \cdot \frac{\sin\vartheta}{mv - \frac{h\nu}{c}\cos\vartheta},$$

oder in hinreichender Näherung (δ als kleine Größe behandelt):

$$\delta = \delta_0 \sin\vartheta, \quad \delta_0 = \frac{h\nu}{mvc}. \tag{3}$$

δ_0 bedeutet, vgl. Fig. 28, die Ablenkung des unter $\vartheta_0 = \pi/2$ austretenden Photo-Elektrons.

Fig. 28.
Elementare Auffassung der Voreilung: Zusammensetzung des ursprunglichen Impulses des Photo-Elektrons mit dem Impuls $h\nu/c$ des Lichtquants.

Weiter ist nach der Figur und Gl. (3)

$$\vartheta_0 = \vartheta + \delta = \vartheta + \delta_0 \sin\vartheta,$$
$$d\vartheta_0 = d\vartheta\,(1 + \delta_0 \cos\vartheta),$$

$$\sin\vartheta_0 = \sin\vartheta\cos\delta + \cos\vartheta\sin\delta = \sin\vartheta + \delta\cos\vartheta = \sin\vartheta\,(1 + \delta_0\cos\vartheta),$$

$$\sin^3\vartheta_0\, d\vartheta_0 = \sin^3\vartheta\, d\vartheta\,(1 + \delta_0\cos\vartheta)^4 = \sin^3\vartheta\, d\vartheta\,(1 + 4\,\delta_0\cos\vartheta). \tag{3a}$$

Wir fassen jetzt die Zahl dN der Photo-Elektronen ins Auge, die unter Absehung vom Lichtdruck in den Winkelraum zwischen ϑ_0 und $\vartheta_0 + d\vartheta_0$, φ und $\varphi + d\varphi$ emittiert werden:

$$dN = J_0 \sin\vartheta_0\, d\vartheta_0\, d\varphi.$$

Hier ist J_0 die spezifische Intensität der Photoemission (Intensität fur den Raumwinkel 1) „ohne Lichtdruck", die durch (2. 16) dargestellt wird. Wir haben also, wenn wir zugleich (3a) berucksichtigen,

$$dN = \sin^3\vartheta_0 \cos^2\varphi\, d\vartheta_0\, d\varphi = \sin^3\vartheta\cos^2\varphi\,(1 + 4\,\delta_0\cos\vartheta)\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{4}$$

Dieselbe Zahl befindet sich nach Ablenkung durch den Lichtdruck in dem Winkelraum zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$. Verstehen wir unter J die spezifische Intensität der Photoemission „mit Lichtdruck", so haben wir also auch

$$dN = J\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{4a}$$

Der Vergleich von (4) und (4a) ergibt

$$J = \sin^2\vartheta\cos^2\varphi\,(1 + 4\,\delta_0\cos\vartheta). \tag{5}$$

(5) hat dieselbe Form wie (2. 22), aber der Koeffizient von $\cos\vartheta$ ist in beiden Gleichungen verschieden.

Nach Gl. (3) und dem Einsteinschen Gesetz in der Schreibweise von Gl. (2. 8) ist nämlich

$$4\,\delta_0 = 4\,\frac{E_{\text{kin}}}{m v c}\left(1 + \frac{|W_0|}{E_{\text{kin}}}\right) = 2\,\frac{v}{c}\left(1 + \frac{|W_0|}{E_{\text{kin}}}\right).$$

Für nicht zu weiche Strahlung (sichtbares Licht scheidet aus) ist $E_{\text{kin}} \gg W_0$. Wir haben also als Koeffizienten von $\cos\vartheta$ in (5) mit guter Annäherung

$$2\,\frac{v}{c} = 2\,\beta. \tag{5a}$$

Dagegen betrug derselbe Koeffizient in (2. 22) $4\,\beta$. Die wellenmechanisch berechnete Voreilung ist doppelt so groß, als bei elementarer Berucksichtigung des Lichtdruckes zu erwarten wäre.

Diese Verdoppelung der Voreilung wurde bei den zu ihrer Prüfung angestellten Versuchen (S. 438) begreiflicherweise als Paradoxon empfunden. Wir klären dasselbe, indem wir die Vorstellung von der Zusammensetzung des Strahlungs-Impulses mit dem Impuls des Photo-Elektrons wellenmechanisch vertiefen.

Das Einsteinsche Gesetz berücksichtigt nur die Energie-Bilanz der Photo-Emission und bestimmt aus dieser die Größe der Austrittsgeschwindigkeit oder, was dasselbe ist, die Größe der Wellenzahl k. Wir verlangen nun, daß außer der Energie-Bilanz auch die Impuls-Bilanz bei der Photo-Emission stimme. Dazu muß das Photo-Elektron einen Anfangs-Impuls $\hbar\,\vec{k}_0$ haben, der mit dem Impuls $h\,\nu/c$ der auffallenden Strahlung zusammengesetzt gerade gleich dem Impuls $\hbar\,\vec{k}$ des austretenden Elektrons wird. Es muß also gelten

$$\vec{k}_0 + \vec{\varkappa} = \vec{k}, \quad \vec{k}_0 = \vec{k} - \vec{\varkappa}. \tag{6}$$

Hier hat $\vec{\varkappa}$ die Größe $2\pi/\lambda$ (Impuls des Lichtquants geteilt durch $\hbar$) und die Richtung des einfallenden Lichtes. Wir müssen also die zum Anfangszustande[1]) ψ_0 des Atoms gehörende Impuls-Verteilung untersuchen und

[1]) Strenggenommen sollten wir auch die zum Endzustande gehörende Impuls-Verteilung berücksichtigen, also nicht, wie wir es tun werden, den Impuls im Endzustande als scharf bestimmt ansehen. Scharf bestimmter Impuls $\hbar\,\vec{k}$ bedeutet: Ebene Welle vom Forschreitungs-Vektor $\vec{k}$. Die Betrachtung des Textes ersetzt also die Eigenfunktion des Endzustandes implizite durch die Eigenfunktion $\exp\{i\,(\vec{k}\,r)\}$ der ebenen Welle. Daß trotz dieser Vereinfachung der Photoeffekt der K-Schale richtig herauskommt, hat schon J. Frenkel, Phys. Rev. **38**, 309 (1931) gezeigt. Anders bei der L-Schale, vgl. Anm 1 von S. 478.

feststellen, mit welcher Häufigkeit in dieser der geforderte Impuls $\hbar k_0$ vorhanden ist.

Dies geschieht nach den Regeln der Transformations-Theorie, Kap. III, § 7. Dort wurde in den Gln. (1) bis (4) gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeits-Amplitude für den Eigenwert π des Impulses (dort $v(\pi)$ genannt) aus der Wahrscheinlichkeits-Amplitude fur den Aufenthalt des Teilchens (dort $u(q)$ genannt) in Fourierscher Weise erhalten wird, weil die Eigenfunktion des Impulses (dort $S_\pi(q)$ genannt) eine Exponentialfunktion ist. Indem wir auf drei Freiheitsgrade erweitern, den Eigenwert π des Impulses durch die damit proportionale Wellenzahl k_0 ersetzen und statt u, v schreiben ψ_0, w [$w(k)$ = Wahrscheinlichkeits-Amplitude der Wellenzahl-Verteilung], erhalten wir aus Gl. (8) l. c. bei bequemer Wahl des Normierungs-Faktors

$$\psi_0 = \int w(\vec{k}_0)\, e^{i(\vec{k}_0 \mathfrak{r})}\, d\vec{k}_0, \tag{7}$$

$$w(\vec{k}_0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \psi_0(r)\, e^{-i(\vec{k}_0 \mathfrak{r})}\, d\tau. \tag{7a}$$

Mit dem Werte (2. 10) von ψ_0 läßt sich (7a) unmittelbar in Polarkoordinaten r, Θ, Φ ausrechnen, wobei man die Achse $\Theta = 0$ passend in die Richtung von $\vec{k}_0$ legen wird. Man findet mit der Abkurzung $N = \pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}$

$$w(\vec{k}_0) = \frac{N}{4\pi^2} \int_0^\pi \sin\Theta\, d\Theta \int_0^\infty r^2\, dr\, e^{-\left(\frac{Z}{a} + i k_0 \cos\Theta\right) r}$$

$$= \frac{N}{2\pi^2} \int_0^\pi \frac{\sin\Theta\, d\Theta}{\left(\frac{Z}{a} + i k_0 \cos\Theta\right)^3} = \frac{NZ}{\pi^2 a} \frac{1}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + k_0^2\right)^2}.$$

Die Wahrscheinlichkeit oder Häufigkeit des Vorkommens der Wellenzahl k_0 im Anfangszustande ψ_0 des Atoms wird also, wenn wir sogleich aus (6) einsetzen:

$$w^2 \sim \frac{1}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + |\vec{k} - \vec{\varkappa}|^2\right)^4}. \tag{8}$$

Die Klammer im Nenner bedeutet, wenn wir wie in Fig. 28 den Winkel zwischen Strahlrichtung $\vec{\varkappa}$ und Emissionsrichtung $\vec{k}$ mit ϑ bezeichnen:

$$\frac{Z^2}{a^2} + k^2 - 2\varkappa k \cos\vartheta + \varkappa^2. \tag{8a}$$

Wir setzen ein

$$\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{[s. o. bei Gl. (6)]}, \qquad k = \frac{m v}{\hbar} \quad \text{(de Broglie)}$$

$$\frac{Z^2}{a^2} + k^2 = \frac{4\pi m c}{\lambda h}$$

[Gl. (2. 21 c), in der wir jetzt k statt k_0 zu schreiben haben] und erhalten statt (8a)

$$\text{(8b)} \qquad \frac{4\pi m c}{\lambda h}\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta + \frac{\pi}{\lambda}\frac{h}{m c}\right).$$

Der letzte Term der Klammer, den wir γ nennen wollen, schreibt sich, wenn wir darin die Compton-Wellenlänge $\lambda_c = h/m_0 c$ einführen, einfacher

$$\text{(8c)} \qquad \gamma = \frac{\lambda_c}{2\lambda}\frac{m_0}{m} = \frac{\lambda_c}{2\lambda}\sqrt{1-\beta^2}.$$

(8b) geht somit über in

$$\text{(8d)} \qquad \frac{4\pi m c}{\lambda h}(1 - \beta\cos\vartheta + \gamma);$$

setzen wir dies im Nenner von (8) ein, so entsteht bis auf einen von ϑ freien Faktor:

$$\text{(9)} \qquad w^2 \sim \frac{1}{(1-\beta\cos\vartheta+\gamma)^4}.$$

Wir können dieses w^2 — nach dem Zusammenhang zwischen $\vec{k}$, $\vec{\varkappa}$ und $\vec{k}_0$, Gl. (6), und nach dem Zusammenhang von w mit der Impulsverteilung im Anfangszustande des Atoms, Gl. (7a) — bezeichnen als die Wahrscheinlichkeit, den Impulssatz bei der Photoemission in der vorgegebenen Richtung ϑ, φ erfüllt zu finden. Wir müssen diese Wahrscheinlichkeit noch multiplizieren mit der Anregungs-Wahrscheinlichkeit der Photoemission durch das Feld der auffallenden Strahlung. Es ist einleuchtend, daß hierfür nur das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ der Strahlung, und zwar nur seine Komponente in der vorgegebenen Emissionsrichtung ϑ, φ in Betracht kommt, welche bei unserer Koordinatenwahl gleich ist $|\mathfrak{E}| \sin\vartheta \cos\varphi$. Ferner ist einleuchtend, daß es nicht auf diese Komponente selbst, sondern auf ihr Quadrat, d. h. auf die in der betreffenden Richtung wirkende Licht-Intensität ankommt. Wir haben also, wenn wir unsere „Anregungs-Wahrscheinlichkeit" mit W^2 bezeichnen,

$$\text{(10)} \qquad W^2 \sim \sin^2\vartheta\cos^2\varphi.$$

Aus (9) und (10) folgt schließlich für die Wahrscheinlichkeit J der Photoemission in der Richtung ϑ, φ

$$\text{(11)} \qquad J \sim w^2 W^2 \sim \frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta+\gamma)^4}.$$

Diese Formel stimmt mit der Darstellung (1. 4) überein, sofern wir die Korrektionsgröße γ fortlassen, und geht, wie dort bemerkt, in die uns geläufige Darstellung (1. 3)

$$J \sim \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \, (1 + 4\beta \cos \vartheta) \tag{11a}$$

über, wenn wir den Nenner nach Potenzen von β entwickeln und mit der ersten Potenz von β abbrechen, was bei dem Genauigkeitsgrad unserer bisherigen unrelativistischen Betrachtung angezeigt ist.

Die Auflösung des oben betonten Paradoxons ist nun evident. Wir hatten bei der elementaren Konstruktion in Fig. 28 zwar ebenfalls den Impulssatz (in Wellenzahlen die Gl. $\vec{k} + \vec{\varkappa} = \vec{k}_0$) benutzt, aber wir hatten nicht die Häufigkeit w^2 berücksichtigt, mit der das ursprüngliche k im Atom vertreten ist. Wentzels Anschauung (vgl. S. 437), daß die Voreilung durch den Impuls der Strahlung zustande kommt, wird bestätigt; aber die konsequente Durchführung dieser Anschauung, schematisch dargestellt durch die Formel $J = w^2 W^2$, führt zu dem doppelten Wert der Voreilung gegenüber der nicht konsequenten elementaren Betrachtung.

Wir wollen schließlich die Größe des Rückstoßes berechnen, die das Atom infolge der Voreilung erfährt, d. h. infolge des Umstandes, daß das Atom im statistischen Mittel mehr Elektronen nach vorwärts als nach rückwärts emittiert. Offenbar ist der Rückstoß (wegen der besonderen φ-Abhängigkeit der Emission) entgegen gerichtet zur einfallenden Strahlung. Wir haben also nur die Komponente des emittierten Impulses nach der Strahlrichtung zu betrachten. Diese ist für den Einzelprozeß gleich $m v \cos \vartheta$ und im statistischen Mittel

$$m v \frac{\int J \cos \vartheta \, d\omega}{\int J \, d\omega}. \tag{12}$$

Nun ist nach (11a) mit $x = \cos \vartheta$

$$\int J \, d\omega = \pi \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)(1 + 4\beta x) \, dx = \frac{4\pi}{3}$$

(das Voreilungs-Glied liefert keinen Beitrag hierzu) und

$$\int J \, x \, d\omega = \pi \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)(1 + 4\beta x) \, x \, dx) = \frac{16}{15} \pi \beta$$

(nur das Voreilungs-Glied liefert einen Beitrag). Hiernach wird (12) gleich

$$\frac{4}{5} m v \beta = \frac{8}{5} \frac{m v^2/2}{c} = \frac{8}{5} \frac{h \nu}{c}, \tag{12a}$$

letzteres wegen des Einsteinschen Gesetzes bei Vernachlässigung der Ablösungsarbeit W_0 gegenüber $h \nu$.

Da für jeden Photo-Prozeß der Strahlungsimpuls $h\nu/c$ zur Verfügung steht, beträgt der restliche Impulsbedarf der Photoemission:

$$\frac{8}{5}\frac{h\nu}{c}-\frac{h\nu}{c}=\frac{3}{5}\frac{h\nu}{c}.$$

Dies ist zugleich der Rückstoß, den das Atom im statistischen Mittel erfährt. Man kann sagen: In einem photoelektrisch angeregten Gase weht ein atomarer Wind entgegen der Einfallsrichtung der Strahlung; die Windstärke ist proportional mit der Härte der Strahlung.

§ 4

Photo-Effekt der *K*-Schale bei vollständiger Berücksichtigung der Retardierung in parabolischen Eigenfunktionen

Der „Retardierungs-Faktor" $\exp(2\pi i\, x/\lambda)$ in (2. 2) rührt von der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einfallenden Strahlung her und ist um so wichtiger, je kurzwelliger die Strahlung ist. Im folgenden werden wir dafür schreiben

$$e^{i(\vec{\varkappa}\,\mathfrak{r})},\quad |\varkappa|=\frac{2\pi}{\lambda}, \tag{1}$$

mit der schon in (3. 6) eingeführten Bezeichnung $\vec{\varkappa}$ für den Wellenzahl-Vektor der einfallenden Lichtwelle. Während wir in § 2 nur das erste oder die beiden ersten Glieder der Potenz-Entwicklung dieses Faktors mitnahmen, wollen wir ihn jetzt nach dem Vorgange von Sauter und Fischer, vgl. die Zitate auf S. 438, vollständig in Rechnung setzen.

Sauter rechnete mit denselben Eigenfunktionen in Polar-Koordinaten, die wir in § 2 benutzten, Fischer mit Eigenfunktionen in parabolischen Koordinaten von demselben Charakter, wie wir sie beim Stark-Effekt verwandten. Wir werden hier zu demselben Ergebnis wie diese Autoren gelangen, indem wir die unserem Problem besonders angepaßte Eigenfunktion aus (II. 9. 31) einführen, die uns u. a. bei dem Streuproblem in Kap. V, § 8B, gute Dienste geleistet hatte, nämlich

$$\psi=e^{i(\vec{k}\,\mathfrak{r})}L_n(\varrho)\quad\left|\begin{aligned}\varrho&=i\,(k\,r-(\vec{k}\,\mathfrak{r})),\\ n&=\frac{Z}{i\,k\,a}=\frac{\alpha Z}{i\beta}.\end{aligned}\right. \tag{2}$$

$\vec{k}$ war beim Streuproblem der Wellenzahl-Vektor einer Materiewelle, welche als ebene Welle aus der negativen k-Richtung einfällt und infolge des Streuprozesses von einer vom Atom auslaufenden Kugel-

welle überlagert[1]) wird. Demgegenüber wünschen wir beim Photo-Effekt eine Materiewelle zu haben, die als auslaufenden Bestandteil lediglich eine asymptotisch ebene Welle besitzt, also nicht von einer auslaufenden Kugelwelle überlagert wird. Wir stellen diesen Wellencharakter her, wenn wir in (2) gleichzeitig vertauschen

$$\vec{k} \text{ mit } -\vec{k} \quad \text{und} \quad i \text{ mit } -i. \tag{2a}$$

Die Ebenheit wird dadurch in die Richtung $+\vec{k}$ verlegt, statt der auslaufenden Kugelwelle entsteht eine einlaufende (auf das Atom hin konvergierende) Kugelwelle. In der $+\vec{k}$-Richtung haben wir also nur die auslaufende ebene Welle, die der anschaulichen Vorstellung des emittierten Photo-Elektrons entspricht (die einlaufende Kugelwelle stört hier nicht). Unsere ursprüngliche Darstellung (2) geht bei der genannten Vertauschung und bei hinzugefügter Normierung über in

$$\psi = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} L_{\;n}(-\varrho) \quad \begin{cases} \varrho = i\left(kr + (\vec{k}\mathfrak{r})\right), \\ n = \dfrac{Z}{ika} = \dfrac{\alpha Z}{i\beta}. \end{cases} \tag{3}$$

Denken wir uns hier $\vec{k}$ nach Richtung und Größe veränderlich, so haben wir ein ∞^3-faches System von Eigenfunktionen vor uns, welches alle Zustände des kontinuierlichen Wasserstoff-Spektrums umfaßt. Wir vergleichen es mit der Darstellung des kontinuierlichen Spektrums in Polar-Koordinaten

$$\psi = N R_l(r, k)\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}. \tag{3a}$$

Den diskreten Winkel-Quantenzahlen l, m dieses Spektrums entspricht in jenem die kontinuierliche Mannigfaltigkeit der Richtungen des Wellenzahl-Vektors $\vec{k}$; der Energie-Parameter wird in beiden Spektren durch den kontinuierlich veränderlichen Betrag k vertreten. Beide

[1]) Durch Interferenz zwischen Kugel- und ebener Welle entstehen in der positiven $\vec{k}$-Richtung, also hinter dem Atom, Intensitäts-Schwankungen, die man den Poissonschen Beugungs-Erscheinungen der gewöhnlichen Optik (Maxima und Minima hinter einem kreisförmigen Schirm) vergleichen kann. Nach der in (2a) vorgenommenen Umkehr der Richtungen treten entsprechende Interferenzen zwischen der einlaufenden Kugelwelle und der einlaufenden ebenen Welle, also in der negativen k-Richtung, d. h. vor dem Atom auf. Diese stören nicht, da es uns nur auf die auslaufende ebene Welle ankommt. Vgl. hierzu O. Scherzer, Ann. d. Phys. **13**, 137 (1932) (Münchener Diss.), insbesondere S. 138.

Systeme von Wellenfunktionen (3) und (3a) sind in sich orthogonal[1]: beide stellen, wenn man die Eigenfunktionen des diskreten Energie-Spektrums hinzufugt, ein vollständiges[1]) System von Eigenfunktionen dar. Wir können also das System (3) ebenso wie das in § 2 benutzte System (3a) zur Storungsrechnung benutzen.

Darauf gestutzt, schreiben wir die Formeln vom Anfang des § 2 in unsere neuen Eigenfunktionen um. Es seien α, β die Richtungswinkel des Vektors $\vec{k}$, die wir ebenso wie die Richtungswinkel ϑ, φ des Koordinaten-Vektors $\mathfrak{r}$ auf die Richtung von $\vec{\varkappa}$ als Polarachse beziehen wollen. Statt Gl. (2. 6a) haben wir:

$$(4) \qquad X = -2\pi i \int d\omega_{\alpha\beta} A(\alpha, \beta, k)\, \psi_{as}(\alpha, \beta, k),$$

wobei also die fruhere Summe nach l, m ersetzt ist durch das Integral nach α, β mit $d\omega_{\alpha\beta} = \sin\alpha\, d\alpha\, d\beta$. Sowohl in ψ_{as} wie in A ist k die Wellenzahl des Residuums von Fig. 27 [dort mit k_0 bezeichnet und durch das Einsteinsche Gesetz (2. 5a) gegeben]. In (4) wird also nicht uber das ursprüngliche ∞^3-fache System von Eigenfunktionen integriert, sondern uber das durch Festlegung von k daraus hervorgehende ∞^2-fache.

Die oberen Indizes aus Gl. (2. 6a) bei X und ψ sind in (4) fortgelassen worden. Es ist aber zu beachten, daß durch unsere Integrations-Methode von S. 442 die einlaufende Welle unterdruckt wird, so daß unter ψ_{as} in (4) nur der auslaufende Bestandteil zu verstehen ist.

Um die jetzige Bedeutung von A anzugeben, gehen wir auf Gl. (2. 2a) zuruck. Hier war y die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes, die wir jetzt $\mathfrak{p}$ nennen wollen, nachdem wir seine Einfallsrichtung allgemein mit $\vec{\varkappa}$ bezeichnet haben. Dabei gilt ersichtlich

$$(4a) \qquad (\vec{\varkappa}\, \mathfrak{p}) = 0.$$

Dementsprechend schreiben wir $(\mathfrak{p} \operatorname{grad} \psi_0)$ statt des fruheren $\dfrac{\partial \psi_0}{\partial y}$ und setzen

$$(4b) \qquad A = (\mathfrak{p}\, \vec{A}).$$

Indem wir den Retardierungsfaktor in der Form (1) benutzen und die Eigenfunktion ψ durch α, β, k statt durch W charakterisieren, entnehmen wir aus (2. 2a):

$$(5) \qquad \vec{A}(\alpha, \beta, k) = \int \psi^*(\alpha, \beta, k)\, e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})} \operatorname{grad} \psi_0\, d\tau.$$

Der Gradient ist nach den Koordinaten des Integrationspunktes $\mathfrak{r}$ zu nehmen, was wir im folgenden durch $\operatorname{grad}_{\mathfrak{r}}$ andeuten werden. ψ^* ist die Konjugierte zur Eigenfunktion (3):

$$\psi^* = N e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})} L_n(\varrho).$$

[1]) O. Scherzer, l. c., § 1.

Gl. (5) heißt also ausführlicher geschrieben

$$\vec{A}(\alpha, \beta, k) = N \int r^2 \, d\, r \int d\, \omega \, e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})} L_n(\varrho) \, e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}} \psi_0 \tag{6}$$

mit $d\omega = d\omega_{\vartheta, \varphi} = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$.

Wir gehen auf Gl. (4) zurück und bestimmen den dort vorkommenden Grenzwert von ψ_{as}. Dazu erinnern wir an das asymptotische Verhalten von L, das durch Gl. (II. 7. 25) gegeben war [der Beitrag aus (II. 7. 26) verschwindet, weil er einer einlaufenden Welle entspricht]:

$$L_n(\varrho) \to \frac{(-\varrho)^n}{\Gamma(n+1)}, \quad \text{daher} \quad L_{-n}(-\varrho) \to \frac{\varrho^{-n}}{\Gamma(1-n)}.$$

Nach Gl. (3) wird also:

$$\psi_{as} \to N \, e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \frac{\varrho^{-n}}{\Gamma(1-n)} \quad \text{für} \quad r \to \infty. \tag{7}$$

Wir müssen die Abhängigkeit dieser Größe von den Richtungswinkeln α, β und ϑ, φ der Vektoren $\vec{k}$ und $\mathfrak{r}$ feststellen. Wir haben ersichtlich:

$$\begin{cases} (\vec{k}\mathfrak{r}) = k r \cos \Theta, \quad \cos \Theta = \cos \vartheta \cos \alpha + \sin \vartheta \sin \alpha \cos (\varphi - \beta), \\ \varrho = i k r (1 + \cos \Theta) \quad \text{nach Gl. (3).} \end{cases} \tag{8}$$

In (4) war aber nicht ψ_{as} schlechtweg, sondern nur der auslaufende Wellen-Bestandteil gemeint. Nun entspricht Gl. (7) nur bei positivem $(\vec{k}\mathfrak{r})$ einer auslaufenden Welle. Wir müssen also die Bedingung hinzufügen $(\vec{k}\mathfrak{r}) > 0$, also nach (8)

$$\cos \Theta > 0, \tag{8a}$$

vgl. wieder Fig. 27, wo ja Glieder mit negativem Vorzeichen des Exponenten $i(\vec{k}\mathfrak{r})$, welche einer einlaufenden Welle entsprechen, durch unser Integrations-Verfahren automatisch unterdrückt werden.

Wir setzen (7) und (8) in (4) ein und erhalten

$$X = \frac{-2\pi i N}{\Gamma(1-n)} \int \varrho^{-n} A(\alpha, \beta, k) \, e^{i k r \cos \Theta} \, d\omega_{\alpha\beta}. \tag{9}$$

Zur Auswertung von (9) werden wir uns zunächst der etwas kühnen „Methode der stationären Phase" von Lord Kelvin bedienen, die in vielen Fällen die mathematisch strenge „Paß- oder Sattelpunkts-Methode" zu ersetzen geeignet ist. Die Methode der stationären Phase besagt: Wenn in einem Integral eine unendlich schnell oszillierende Funktion vorkommt [in unserem Falle $\exp(i k r \cos \Theta)$], so liefern nur diejenigen Stellen zum Integral einen Beitrag, an denen der Phasenwechsel der Oszillation unendlich verlangsamt (die Phase „stationär") wird. Man kann dann den „langsam

veränderlichen" Teil des Integranden durch seinen Wert an diesen kritischen Stellen ersetzen und die Integration nur über die unendlich schnell veränderliche Funktion erstrecken.

Bei unserem Doppelintegral nach α und β werden die kritischen Stellen gegeben durch die beiden Bedingungen

$$\text{(9a)} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \cos\Theta}{\partial\alpha} = -\cos\vartheta \sin\alpha + \sin\vartheta \cos\alpha \cos(\varphi - \beta) = 0, \\[2ex] \dfrac{\partial \cos\Theta}{\partial\beta} = +\sin\vartheta \sin\alpha \sin(\varphi - \beta) = 0. \end{cases}$$

Aus der zweiten folgt

$$\text{(9b)} \qquad \sin(\varphi - \beta) = 0, \quad \beta = \varphi \quad \text{oder} \quad \beta = \varphi \pm \pi,$$

aus der ersten daraufhin

$$\text{(9c)} \qquad \sin(\vartheta \mp \alpha) = 0, \quad \alpha = \vartheta \quad \text{oder} \quad \alpha = \pi - \vartheta.$$

Für $\alpha = \vartheta$, $\beta = \varphi$ wird $\cos\Theta = +1$, für $\alpha = \pi - \vartheta$, $\beta = \varphi \pm \pi$ wird $\cos\Theta = -1$. Wegen unserer Zusatz-Bedingung (8a) kommt aber nur die erste Stelle in Betracht. Wir setzen also im langsam veränderlichen Teil unseres Integrals $\alpha = \vartheta$, $\beta = \varphi$ und ziehen ihn vor das Integral. Wir erhalten so, vgl. auch (8):

$$\text{(10)} \qquad X = \frac{-2\pi i N}{\Gamma(1-n)} (2ikr)^{-n} A(\vartheta, \varphi, k)\, \Omega_0,$$

$$\text{(10a)} \qquad \Omega_0 = \int e^{ikr\cos\Theta}\, d\omega_{\alpha\beta}.$$

Wir führen statt der Integrations-Variablen α, β die damit gleichwertigen, aber bequemeren Winkel Θ, Φ ein, ersetzen also $d\omega_{\alpha\beta}$ durch

$$d\omega_{\Theta\Phi} = \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi.$$

Dann wird mit $\xi = \cos\Theta$ (wegen der Integrations-Grenze $\xi = i\infty$, vgl. den Schluß dieses Paragraphen):

$$\text{(11)} \qquad \Omega_0 = \int_0^{2\pi} d\Phi \int_{i\infty}^{1} d\xi\, e^{ikr\xi} = 2\pi \frac{e^{ikr}}{ikr}.$$

Somit, wenn wir noch $(2ikr)^{-n}$ in exponentielle Form umrechnen:

$$\text{(12)} \qquad X = \frac{-(2\pi)^2 N}{\Gamma(1-n)} e^{\frac{\pi}{2}|n|} A(\vartheta, \varphi, k) \frac{e^{i(kr + |n| \log 2kr)}}{kr}.$$

Jetzt bleibt nur noch der Koeffizient $A(\vartheta, \varphi, k)$ zu bestimmen. Er wird durch (4b) auf den Vektor $\vec{A}(\vartheta, \varphi, k)$ zurückgeführt, welcher durch (6)

dargestellt ist. Wir vereinfachen diese Formel, wenn wir mit Rücksicht auf die Bedeutung von ψ_0 in (2. 10) vergleichen

$$e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}\,\mathrm{grad}_\mathfrak{r}\,\psi_0 = -\frac{Z}{a}\,\frac{\mathfrak{r}}{r}\,\psi_0\, e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}, \tag{13}$$

mit

$$\psi_0\,\mathrm{grad}_\varkappa\, e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})} = i\,\mathfrak{r}\,\psi_0\, e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}. \tag{13a}$$

Man hat also

$$e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}\,\mathrm{grad}_\mathfrak{r}\,\psi_0 = \frac{Z}{a}\,\frac{i}{r}\,\psi_0\,\mathrm{grad}_\varkappa\, e^{i(\vec{\varkappa},\mathfrak{r})}. \tag{14}$$

Daraufhin ergibt sich aus (6), wenn man den Gradienten nach $\varkappa$ vor das Integralzeichen zieht:

$$\vec{A} = -i\,\frac{Z}{a}\,N N_0\,\mathrm{grad}_\varkappa B,\quad N_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2},\quad \text{vgl. (2.10)} \tag{15}$$

mit der neuen Abkürzung:

$$B = \int r\,dr\,e^{-\frac{Z}{a}r}\int d\omega\, e^{-i(\vec{k}-\vec{\varkappa},\,\mathfrak{r})}\,L_n(\varrho). \tag{15a}$$

Hier tragen wir für L die Darstellung (II. 7. 14) von S. 117 ein, welche nach der Substitution $z = \varrho x$ lautet

$$L_n(\varrho) = \frac{1}{2\pi i}\cdot e^{\varrho}\oint x^n (x-1)^{-n-1} e^{-\varrho x}\,dx; \tag{15b}$$

mit Rücksicht auf den Wert von ϱ in (8) wird also:

$$L_n(\varrho) = \frac{1}{2\pi i}\,e^{i(kr+(\vec{k}\mathfrak{r}))}\oint x^n (x-1)^{-n-1} e^{-i(kr+(\vec{k}\mathfrak{r}))x}\,dx. \tag{15c}$$

Der Ausdruck (15a) schreibt sich daraufhin nach Umkehrung der Integrationsfolgen:

$$B = \frac{1}{2\pi i}\oint x^n (x-1)^{-n-1}\,dx\int r\,dr\,e^{-\frac{Z}{a}r+ik(1-x)r}\,\Omega, \tag{16}$$

$$\Omega = \int d\omega\, e^{i(\vec{\varkappa}-\vec{k}x,\,\mathfrak{r})} = \int d\omega\, e^{i(\vec{K},\,\mathfrak{r})}. \tag{16a}$$

Der in (16a) eingeführte Vektor

$$\vec{K} = \vec{\varkappa} - \vec{k}\,x \tag{16b}$$

wird passend wie bei früheren ähnlichen Rechnungen, vgl. S. 395, zur Achse eines Polar-Koordinaten-Systems Θ, Φ genommen, so daß $(\vec{K}, \mathfrak{r}) = K\,r\cos\Theta$ und

$$\Omega = \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^{\pi} \sin\Theta\, d\Theta\, e^{iKr\cos\Theta} = 2\pi\,\frac{e^{iKr} - e^{-iKr}}{iKr} \tag{16c}$$

wird. Das Integral nach r in (16) geht daraufhin mit der weiteren Abkürzung

$$K_0 = \frac{Z}{a} - i\,k\,(1 - x) \tag{16d}$$

uber in

$$\frac{2\pi}{iK}\left(\int_0^\infty e^{(-K_0 + iK)r}\,d\,r - \int_0^\infty e^{(-K_0 - iK)r}\,d\,r\right) = \frac{4\pi}{K_0^2 + K^2}. \tag{16e}$$

Aus (16b) und (16d) berechnen wir

$$K_0^2 + K^2 = \left(\frac{Z}{a} - i\,k\right)^2 + \varkappa^2 + 2\left\{i\,k\left(\frac{Z}{a} - i\,k\right) - (\vec{\varkappa}\,\vec{k})\right\}x,$$

wobei also das Glied mit x^2 erfreulicherweise fortfällt. Wir können somit setzen

$$\begin{cases} K_0^2 + K^2 = c + b\,x = b\,(x - x_0),\; x_0 = -\dfrac{c}{b}, \\ c = \left(\dfrac{Z}{a} - i\,k\right)^2 + \varkappa^2, \quad b = 2\left\{i\,k\left(\dfrac{Z}{a} - i\,k\right) - (\vec{\varkappa}\,\vec{k})\right\}, \end{cases} \tag{16f}$$

wofur wir auch schreiben konnen

$$b = 2\left\{i\,k\left(\frac{Z}{a} - i\,k\right) - \varkappa\,k\cos\vartheta\right\} \tag{16g}$$

Unser Integral (16) wird auf diese Weise schließlich

$$B = \frac{2}{i\,b}\oint \frac{x^n\,(x - 1)^{-n-1}}{x - x_0}\,d\,x. \tag{17}$$

Da der Integrationsweg geschlossen um die Punkte 0 und 1 herumfuhrt und der Integrand im Unendlichen wie $1/x^2$ verschwindet, läßt sich die Integration sofort durch Residuenbildung im Punkte $x = x_0$ ausführen. Man erhält

$$B = -\frac{4\pi}{b}\,x_0^n\,(x_0 - 1)^{-n-1} = 4\pi\frac{c^n}{(c + b)^{n+1}}\,. \tag{17a}$$

Wir bilden jetzt nach der Vorschrift in Gl. (15) den Gradienten von B in bezug auf $\varkappa$:

$$\operatorname{grad} B = +\,4\pi\frac{c^{n-1}}{(c + b)^{n+2}}\{n\,(c + b)\operatorname{grad} c - (n + 1)\,c\operatorname{grad}(c + b)\}. \tag{18}$$

Es ist aber nach (16f)

$$\operatorname{grad} c = 2\,\vec{\varkappa}, \quad \operatorname{grad} b = -\,2\,\vec{k}. \tag{18a}$$

Die weitere Rechnung vereinfacht sich, wenn wir die in (4b) vorgesehene Multiplikation mit dem Einheitsvektor $\mathfrak{p}$ vorwegnehmen. Wegen (4a) hat man nämlich

(18b) $$(\mathfrak{p}, \operatorname{grad} c) = 0, \quad (\mathfrak{p}, \operatorname{grad} b) = -2(\vec{k}\,\mathfrak{p}).$$

Aus Gl. (18) folgt also

(19) $$(\mathfrak{p}, \operatorname{grad} B) = 8\pi(n+1)(\vec{k}\,\mathfrak{p})\frac{c^n}{(c+b)^{n+2}}.$$

Nach Gl. (16f), (16g) ist $c+b$ reell:

(19a) $$c + b = \frac{Z^2}{a^2} + k^2 + \varkappa^2 - 2\varkappa k\cos\vartheta,$$

dagegen ist c komplex; wir schreiben

(19b) $$c = |c|\,e^{i\tau}, \quad \operatorname{tg}\tau = \frac{-2kZ/a}{\left(\frac{Z}{a}\right)^2 + \varkappa^2 - k^2},$$

(19c) $$(\mathfrak{p}, \operatorname{grad} B) = -\frac{8\pi(n+1)(\vec{k}\,\mathfrak{p})}{(c+b)^2}\,e^{\tau|n|}\left(\frac{|c|}{c+b}\right)^n,$$

wo der letzte Faktor den absoluten Betrag 1 hat, weil ja n rein imaginär ist. Für A ergibt sich hiernach aus (15) und (4b)

(20) $$A = -8\pi i\frac{Z}{a}NN_0\frac{(n+1)(\vec{k}\,\mathfrak{p})}{(c+b)^2}\,e^{\tau|n|}\left(\frac{|c|}{c+b}\right)^n.$$

Der Ausdruck (19a) für $c+b$ ist uns bereits in (3.8a) begegnet. Wir können daher seinen Wert aus (3.8d) entnehmen (λ_c = Comptonsche Wellenlänge):

(20a) $$c + b = \frac{8\pi^2}{\lambda\lambda_c}(1 - \beta\cos\vartheta + \gamma).$$

Wir berechnen ferner $(\vec{k}\,\mathfrak{p})$ daraus, daß $\vec{k}$ in dem rechtwinkligen System $\varkappa, \mathfrak{p}, \mathfrak{n}$ [$\mathfrak{n}$ = Normale auf der Polarisations-Ebene $(\varkappa, \mathfrak{p})$] die Koordinaten hat

$$k\cos\vartheta, \quad k\sin\vartheta\cos\varphi, \quad k\sin\vartheta\sin\varphi;$$

hiermit ist

(20b) $$(\vec{k}\,\mathfrak{p}) = k\sin\vartheta\cos\varphi.$$

Setzen wir (20a), (20b) in (20) und (20) in (12) ein, so folgt, wenn wir alle konstanten Faktoren in den Koeffizienten C zusammenfassen:

(21) $$X = C\frac{\sin\vartheta\cos\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta+\gamma)^2}\left(\frac{|c|}{c+b}\right)^n\frac{e^{i(kr+|n|\log 2kr)}}{r},$$

(21a) $$C = -\frac{1}{2\pi i}\frac{Z}{a}N^2N_0\lambda^2\lambda_c^2\frac{n+1}{\Gamma(1-n)}\,e^{\left(\tau-\frac{\pi}{2}\right)|n|}.$$

und

$$|X|^2 = \frac{|C|^2}{r^2} \frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta+\gamma)^4}. \tag{21b}$$

Mit $|X|^2$ ist, wie schon S. 446 und 449 benutzt, die Intensität J der Elektronen-Emission proportional. Wir wollen den Proportionalitäts-Faktor bestimmen, auf den es im nächsten Paragraphen ankommt. Dazu gehen wir von Gl. (2. 1) aus, machen dort $r = \infty$, wobei das Glied mit ψ_K (diskrete Eigenfunktion!) und vermöge unserer Integrations-Methode, vgl. S. 443, auch Y verschwindet. Wir erhalten daraufhin aus (2. 1):

$$|u|^2 = \left(\frac{e}{m}\frac{hE}{4\pi\nu}\right)^2 |X|^2. \tag{22}$$

Dies ist die **Dichte der Photo-Elektronen** an der Stelle $r = \infty, \vartheta, \varphi$. Daraus folgt die Intensität J des **Photo-Stromes** durch Multiplikation mit der Elektronen-Geschwindigkeit

$$v = \frac{hk}{m}. \tag{22a}$$

Wir erhalten also

$$J = v|u|^2 = \frac{D}{r^2}\frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta+\gamma)^4}, \tag{23}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (8. 11) und dem Resultat von **Sauter** und **Fischer**, Gl. (1. 4). Als Bedeutung des Koeffizienten D ergibt sich

$$D = \frac{hk}{m}\left(\frac{e}{m}\frac{hE}{4\pi\nu}\right)^2 |C|^2. \tag{24}$$

Schließlich ist noch ein Wort zu sagen über die Integrationsgrenze $\xi = i\,\infty$ in Gl. (11). Sie rührt daher, daß man die Methode der stationären Phase korrekterweise durch die Sattelpunkts-Methode zu ersetzen und nach dieser in den kritischen Punkt $\xi = 1$ von der Seite der imaginären ξ (in Richtung des steilsten Anstiegs) hineinzurücken hat. Dies wird deutlich, wenn man mit F. **Renner**[1]) die in unserer Fig. 27 angezeigte Verlegung des Integrationsweges schon vor dem Grenzübergang $r \to \infty$ vornimmt.

§ 5

Der Absorptions-Koeffizient in der K-Schale

Nachdem wir im vorigen Paragraphen den Photo-Effekt in der K-Schale quantitativ, mit Einschluß aller Koeffizienten berechnet haben, können

---

[1]) Dissertation München, Ann. d. Phys. **29**, 11 (1937).

wir zum sogenannten „wahren K-Absorptions-Koeffizienten" (vgl. Bd. I, S. 252), d. h. zu der durch Photo-Emission aus der K-Schale hervorgerufenen Schwächung des auffallenden Lichtes übergehen.

Wir berechnen zu dem Ende zunächst den gesamten Photostrom für das einzelne Atom, indem wir (4. 23) uber eine das Atom in großem Abstande r umgebende Kugel integrieren und den Faktor 2 hinzufugen, weil es zwei Elektronen in der K-Schale gibt. Dabei können wir die kleine Große γ im Nenner von (4. 23) sowie höhere Potenzen von β bei unserer nicht-relativistischen Rechnung streichen. Da bei der Potenz-Entwicklung des Nenners auch die erste Potenz von β, wie man leicht nachrechnet, keinen Beitrag liefert, haben wir einfach

$$2\int J\, r^2\, d\omega = 2\, D \int \sin^2\vartheta \cos^2\varphi\, d\omega = \frac{8\pi}{3} D. \tag{1}$$

Jeder Photoprozeß verbraucht von dem einfallenden Licht die Energie $h\nu$. Durch Multiplikation von (1) mit $h\nu$ erhält man also die durch Photoprozesse bewirkte Schwächung des Lichtes pro Atom und Zeiteinheit:

$$\frac{8\pi}{3} h\nu D. \tag{2}$$

Der „Absorptions-Koeffizient pro Atom" entsteht aus (2) durch Division mit dem pro Flachen- und Zeiteinheit einfallenden mittleren Energiestrom S. Letzterer ist

$$S = \frac{c}{4\pi}\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{c}{8\pi} E^2. \tag{2a}$$

($\mathfrak{E}$ = elektrische Feldstarken, E = Amplitude des einfallenden Lichtes). Aus (2) und (2a) folgt daher:

$$\mu_{\text{at}} = \frac{64\pi^2}{3} \frac{h\nu D}{c E^2}. \tag{3}$$

Daraus ergibt sich der auf das Gramm-Atom der Substanz bezogene Absorptions-Koeffizient durch Multiplikation mit der Loschmidt-Zahl L.

Benutzen wir Gl. (4. 24) und setzen darin $e^2 = \alpha \hbar c$, $\nu = c/\lambda$ ein, so haben wir

$$L\mu_{\text{at}} = \frac{8\pi}{3} L\alpha \frac{h^5 \lambda}{c\, m^3} k |C|^2. \tag{4}$$

$|C|^2$ ist aus (4. 21 a) zu entnehmen. Mit dem Werte von $N_0 = \pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}$ erhalt man

$$L\mu_{\text{at}} = \frac{L\alpha}{8\pi^3} \frac{h^4 k}{m^2} \left(\frac{Z\lambda\lambda_c}{a}\right)^6 N^4 \frac{1+|n|^2}{|\Gamma(1-n)|^2} e^{(2\tau-\pi)|n|}. \tag{5}$$

Wir brauchen noch den hier vorkommenden Normierungsfaktor N für unsere Eigenfunktion (4. 3), für den wir in (II. 9. 32) den Wert ableiteten

$$N^2 = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{|n|}{1 - e^{-2\pi|n|}}. \tag{5a}$$

Diese Ableitung setzte „Normierung im Wellenzahl-Raum" voraus. Dagegen haben wir unseren photoelektrischen Rechnungen die „Normierung in der Energie-Skala" zugrunde gelegt, wie Gl. (2. 1) unmittelbar erkennen läßt. Aus der Beziehung

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad dW = \frac{\hbar^2}{m} k\, dk$$

folgt für das Volumenelement im Wellenzahl-Raum, mit $\alpha\beta$ als Winkel-Koordinaten wie in (4. 4)

$$d\omega_{\alpha\beta} k^2 dk = \frac{mk}{\hbar^2} d\omega_{\alpha\beta} dW.$$

Daraus entnehmen wir, daß wir unser früheres N^2 mit dem Faktor $mk/\hbar^2$ multiplizieren müssen, um die richtige „Normierung in der Energie-Skala" zu erhalten; also

$$N^2 = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{|n|}{1 - e^{-2\pi|n|}} \cdot \frac{mk}{\hbar^2}. \tag{5b}$$

Dies tragen wir in (5) ein. Zur Vereinfachung benutzen wir die Γ-Relation, Gl. (8) aus Zusatz 7

$$|\Gamma(1-n)|^2 (1 - e^{-2\pi|n|}) = 2\pi |n| e^{-\pi n}, \tag{5c}$$

und ersetzen einen der Faktoren Z/a durch $k|n|$. Dann entsteht aus (5) zunächst

$$L\mu_{\text{at}} = \frac{L\alpha}{3\pi^3} \left(\frac{Z}{a}\right)^4 \left(\frac{\lambda \lambda_c}{2\pi}\right)^5 k^4 \frac{|n|^2 (1 + |n|^2) e^{2\pi|n|}}{1 - e^{-2\pi|n|}}. \tag{6}$$

Ferner benutzen wir Gl. (2. 21c), die wir schreiben können

$$k^2 (1 + |n|^2) = \frac{8\pi^2}{\lambda \lambda_c} \tag{6a}$$

und erhalten, indem wir noch zur Vereinfachung des Folgenden im Zähler und Nenner mit dem Faktor e^4 erweitern (e = Basis der natürlichen Logarithmen):

$$\left\{ \begin{aligned} L\mu_{\text{at}} &= \frac{32}{3} \left(\frac{Z}{a}\right)^4 L\alpha \frac{(\lambda \lambda_c)^3}{(2\pi e)^4} M, \\ M &= \frac{|n|^2}{1 + |n|^2} \frac{e^{4 + 2\pi|n|}}{1 - e^{-2\pi|n|}}. \end{aligned} \right. \tag{7}$$

Wir interessieren uns für die Nähe der K-Absorptions-Grenze und zeigen, daß für diese der Faktor M gegen 1 geht.

An der Absorptions-Grenze wird die Energie des Lichtquants ganz auf die Ablösung des Elektrons vom Atom verbraucht, es bleibt nichts für die kinetische Energie des Elektrons übrig; also wird $k = 0$ und $|n| = \infty$. Wir haben daher M für große $|n|$ zu entwickeln. Die Definition von τ in (4. 19b) war

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{-2kZ/a}{\left(\frac{Z}{a}\right)^2 + \varkappa^2 - k^2}. \tag{7a}$$

Hier können wir $\varkappa^2$ gegen $(Z/a)^2$ vernachlässigen. Nach dem Einsteinschen Gesetz wird nämlich für die Absorptions-Grenze $\nu = \nu_g$:

$$h\nu_g = \frac{e^2 Z^2}{2a}.$$

Wegen $h\nu_g = hc\varkappa_g$ folgt hieraus

$$\varkappa_g \frac{a}{Z} = \tfrac{1}{2} \alpha Z.$$

Somit verschwindet an der Absorptionsgrenze $\varkappa^2$ gegen $(Z/a)^2$ von der Ordnung $(\alpha Z)^2$, welche bei nicht-relativistischer Rechnung zu vernachlässigen ist. Wir dürfen also (7a) vereinfachen zu

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{2|n|}{1 - |n|^2}. \tag{7b}$$

Benutzen wir die Formel

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{2 \operatorname{tg} \tau/2}{1 - \operatorname{tg}^2 \tau/2},$$

so folgt aus (7b) ohne Vernachlässigung

$$\operatorname{tg} \frac{\tau}{2} = -\frac{1}{|n|}$$

und nach der Arcus-Tangens-Reihe

$$\frac{\tau}{2} = -\frac{1}{|n|}\left(1 - \frac{1}{3}\frac{1}{|n|^2} + \cdots\right),$$

daher

$$e^{4 + 2\tau|n|} = e^{\frac{4}{3}\frac{1}{|n|^2} + \cdots} = 1 + \frac{4}{3}\frac{1}{|n|^2} + \cdots. \tag{7c}$$

Als Entwicklung von M erhält man daraufhin aus (7):

$$M = 1 + \frac{1}{3}\frac{1}{|n|^2} + \cdots, \tag{7d}$$

also eine bei großem $|n|$ langsam veränderliche Funktion mit dem Grenzwert 1 fur $|n| = \infty$. Unter Vernachlässigung von 1 gegen $|n|^2$ ergibt sich daher gleichzeitig aus (7)

$$L\,\mu_{\text{at}} = C Z^4 \lambda^3, \quad C = \frac{32}{3\,e^4} L\,\alpha \frac{\lambda_c^3}{(2\,\pi\,a)^4}. \tag{8}$$

Wir vergleichen dies mit der Zusammenfassung der experimentellen Resultate in Bd. I, S. 252, Gl. (1).

Die Abhängigkeit von Z und λ ist dieselbe wie dort. Wir zeigen, daß auch der numerische Wert von C ziemlich gut mit der dortigen Angabe stimmt.

Zur Vereinfachung der Rechnung bemerken wir, daß mit $\lambda_c = h/m\,c$, $a = \hbar^2/m\,e^2$ der in (8) vorkommende Faktor

$$\frac{\lambda_c^2}{(2\,\pi\,a)^4} = 4\left(\frac{2\,\pi^2\,m\,e^4}{h^3\,c}\right)^2 = 4\,R^2$$

wird, wo $R = 1{,}097 \cdot 10^5\,\text{cm}^{-1}$ die Rydberg-Konstante ist (vgl. Bd. I, S. 76 und 100). Wir haben also

$$C = \frac{128}{3\,e^4} L\,\alpha\,\lambda_c\,R^2$$

und erhalten mit $\lambda_c = 24 \cdot 10^{-11}\,\text{cm}$ (Bd. I, S. 54) und $L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$

$$C = 1{,}00 \cdot 10^{22}\,\text{cm}^{-1}.$$

Gl. (8) besagt also numerisch

$$L\,\mu_{\text{at}} = 1{,}00\,Z^4\,\lambda^3\,10^{22}\,\text{cm}^2. \tag{8a}$$

Hier ist λ in cm zu messen. Verabreden wir aber, λ in Å zu messen, so wird

$$L\,\mu_{\text{at}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\,Z^4\,\lambda^3. \tag{8b}$$

In der genannten Formel[1]) von Bd. I stand 1,36 statt 1,00, was angesichts unserer nur angenäherten Rechnung (Wasserstoff-Eigenfunktionen!) eine befriedigende Übereinstimmung ist.

Wir mussen aber betonen, daß die Näherung $M = 1$ nicht konsequent ist, da wir in der vorangehenden Rechnung, vgl. z. B. (6a), 1 gegen $|n|^2$ **nicht** gestrichen hatten. Konsequenterweise sollten wir also in (7d) das Korrektionsglied $^1/_3\,|n|^2$ mitnehmen und erst das folgende, nicht hingeschriebene Glied streichen. Tun wir dies, so folgt leicht aus (6a) [man füge auf der linken Seite von (6a) im Zähler und Nenner $|n|^2$ hinzu, ersetze $k\,|n|$ durch Z/a und ziehe die dritte Wurzel]

$$\left(\frac{1+|n|^2}{|n|^2}\right)^{1/3} = 1 + \frac{1}{3}\,\frac{1}{|n|^2} = \left(\frac{8\,\pi^2\,a^2}{\lambda_c\,\lambda\,Z^2}\right)^{1/3}$$

---

[1]) Die dortige Bemerkung „λ in cm gemessen" muß heißen „λ in Å gemessen".

und daher wegen (7d) auch

$$M = \left(\frac{8\,\pi^2\,a^2}{\lambda_c\,\lambda\,Z^2}\right)^{1/3}.$$

Statt (8) ergibt sich so aus (7) als theoretisch schärfere Approximation:

$$(9) \qquad L\,\mu_{at} = C' Z^{10/3}\,\lambda^{8/3}, \quad C' = \frac{32\cdot 2^{1/3}}{3\,e^4}\,L\,\alpha\,\frac{\lambda_c^{8/3}}{(2\,\pi\,a)^{10/3}}.$$

Dieselbe Formel leitet Bethe[1]) ab.

Andererseits hat aber Jönsson[2]) aus einer umfassenden Zusammenstellung eigener und fremder Absorptions-Daten (nicht nur der K-, sondern besonders auch der L, M-Grenzen) geschlossen, daß das folgende „Ähnlichkeitsgesetz" mit großer Genauigkeit gelte: Der „Absorptions-Koeffizient pro Elektron" ist für alle Elemente und Wellenlängen eine Funktion nur des Produktes $Z\,\lambda$, in Zeichen:

$$(10) \qquad \mu_{el} = \frac{\mu_{at}}{Z} = f(Z\,\lambda).$$

Diesem Gesetz genugt zwar unsere Formel (8) mit $L\,f\,(Z\,\lambda) = C\,(Z\,\lambda)^3$, aber nicht unsere theoretisch genauere Formel (9). Ob dieser Widerspruch unserer Formel (9) zur Last fällt, oder ob das Jönssonsche Gesetz, wie Kirchner, l. c., meint, selbst nur ein Näherungsgesetz ist, bleibe dahingestellt.

Wir haben im vorstehenden die Gl. (1) aus Bd. I, l. c., mit der wellenmechanischen Theorie verglichen und näherungsweise bestätigt gefunden. Über die Gl. (2) daselbst, die für $\lambda > \lambda_K$ gelten sollte (λ_K = Wellenlänge der K-Absorptionskante), konnen wir hier naturlich nichts aussagen. Denn im Gebiete $\lambda > \lambda_K$ ruhrt die Absorption nicht von den K-Elektronen her, sondern von der photoelektrischen Wirkung der $L, M \cdots$-Elektronen.

Ehe wir uns diesen zuwenden, wollen wir eine allgemeine, nicht auf die K-Elektronen beschränkte Darstellung des Absorptions-Koeffizienten geben; dabei werden wir die einfallende Strahlung als verhältnismäßig weich ansehen.

Ausgehend von Gl. (1), in der der Faktor 2 zu unterdrücken ist (wir fragen jetzt nicht nach der Absorption durch die beiden K-Elektronen, sondern nach der durch irgendein Elektron), schreiben wir:

$$(11) \qquad \frac{8\,\pi}{3}\,D = \int J\,r^2\,d\omega.$$

[1]) Handb. d. Phys. **24**, 1, 477, Gl. (47. 13); vgl. auch Harvey Hall, Review of Modern Physics **8**, 358 (1936).

[2]) E. Jönsson, Diss. Upsala 1928; Nature **120**, 695 (1927); vgl. auch die Diskussion der Jönssonschen Resultate bei F. Kirchner, Handb. d. Exper. Phys. **24**, 1, 245ff.

J ist nach § 4, Gl. (23), (22a) und (22) gegeben durch

$$J = \frac{\hbar k}{m} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\hbar^2 E^2}{16 \pi^2 \nu^2} |X|^2. \tag{12}$$

Nach (4. 12) haben wir

$$|X|^2 = \frac{(2\pi)^4 N^2}{|\Gamma(1-n)|^2} e^{-\pi |n|} \frac{|A(\vartheta, \varphi, k)|^2}{(k r)^2}. \tag{13}$$

Dies ist nach den Gln. (5b), (5c) identisch mit

$$|X|^2 = \frac{2\pi m}{k \hbar^2} \frac{|A(\vartheta, \varphi, k)|^2}{r^2}. \tag{14}$$

Einsetzen in (12) liefert:

$$J = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{\hbar}{8\pi\nu^2} \frac{E^2}{r^2} |A(\vartheta, \varphi, k)|^2. \tag{15}$$

Hiernach folgt aus (11)

$$\frac{D}{E^2} = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{3}{64\pi^2} \frac{\hbar}{\nu^2} \int |A(\vartheta, \varphi, k)|^2 d\omega \tag{16}$$

und schließlich aus (3):

$$\mu_{\text{at}} = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{2\pi\hbar^2}{c\nu} \int |A(\vartheta, \varphi, k)|^2 d\omega. \tag{17}$$

Die hier auftretende, aus der Störungs-Rechnung entstandene Größe A kann bei weicher Strahlung auf die Koordinaten-Matrixelemente zurückgeführt werden. Wir haben nämlich nach (4. 4b)

$$A = (\mathfrak{p}\vec{A}) \tag{18}$$

und bei Unterdrückung des Retardierungsfaktors nach (4. 5)

$$\vec{A} = \int \psi^* (\alpha \beta k) \operatorname{grad} \psi_0 \, d\tau. \tag{19}$$

Nun erinnern wir an die Gl. (I. 8. 16)

$$\int \vec{\jmath} \, d\tau = -2\pi i \nu \int \varrho \vec{q} \, d\tau \tag{20}$$

und an die Bedeutung von $\vec{\jmath}$ in (I. 7. 15)

$$\vec{\jmath} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \operatorname{grad} \psi_0 - \psi_0 \operatorname{grad} \psi^*), \tag{21}$$

aus der sich in bekannter Weise mittels partieller Integration ergibt:

$$\int \vec{\jmath} \, d\tau = \frac{\hbar}{im} \int \psi^* \operatorname{grad} \psi_0 \, d\tau. \tag{22}$$

Aus (19) bis (22) schließen wir auf

$$\vec{A} = \frac{2\pi\nu m}{h}\vec{M}. \tag{23}$$

Die Bedeutung des Koordinaten-Matrixelementes M ist in unserem Falle ausführlich geschrieben:

$$\vec{M} = \int \psi^*(\alpha,\beta,k)\,\vec{q}\,\psi_0\,d\tau. \tag{24}$$

Die Integration erstreckt sich auf die Koordinaten x, y, z, von denen sowohl ψ_0 als ψ^* abhängt; α, β, k sind Parameter, welche Richtung und Größe des Impulses des Photo-Elektrons charakterisieren. Wir benötigen im besonderen die Komponente M_p von $\vec{M}$ in Richtung des Einheitsvektors $\mathfrak{p}$ (Polarisations-Richtung des einfallenden Lichtes), welche aus (24) entsteht, wenn wir darin $\vec{q}$ ersetzen durch $(\mathfrak{p}\vec{q})$. Durch diese Komponente druckt sich nämlich A nach (18) und (23) folgendermaßen aus:

$$A = A(\alpha,\beta,k) = \frac{2\pi\nu m}{h} M_p(\alpha,\beta,k). \tag{25}$$

In der Schreibweise dieser Gleichung haben wir zum Ausdruck gebracht, daß A und M_p von den Parametern α, β, k abhängen.

Für die Ausrechnung von (17) brauchen wir das integrierte $|A|^2$, wobei es gleichgültig ist, ob wir die Integrationswinkel ϑ, φ oder α, β nennen. Wir erhalten so aus (25)

$$\int |A(\vartheta,\varphi,k)|^2\,d\omega_{\vartheta\varphi} = \int |A(\alpha,\beta,k)|^2\,d\omega_{\alpha\beta} = \left(\frac{2\pi\nu m}{h}\right)^2 \int |M_p(\alpha,\beta,k)|^2\,d\omega_{\alpha\beta}. \tag{26}$$

Wir wollen statt des letzten Integrals, welches sich nur auf eine Komponente von $|M|^2$ bezieht, die vollständige Quadrat-Summe betrachten

$$S = \int (|M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2)\,d\omega_{\alpha\beta}; \tag{27}$$

das vorige Integral über $|M_p|^2$ wird dann im statistischen Mittel der Molekül-Orientierungen einfach gleich $S/3$. Gehen wir hiermit in (26) und mit (26) in (17) ein, so haben wir schließlich

$$\mu_{\text{at}} = \frac{8\pi^3 e^2 \nu}{3c} S. \tag{28}$$

Wir werden in Kap. VII, § 8, sehen, daß gerade die vollständige Quadrat-Matrix-Summe S bei weicher Strahlung sich einfach berechnen läßt. Dort wird uns daraufhin die Formel (28) einen bequemen Zugang bieten zu den für die Astrophysik wesentlichen Fragen des Strahlungs-Gleichgewichtes in den Stern-Atmosphären.

§ 6

Der Photo-Effekt in der L-Schale

Wir benutzen die allgemeine Methode von § 4, berucksichtigen also die Retardierung vollständig und verwenden die dem Problem angepaßten Eigenfunktionen (4. 3) für die austretende Welle. Auch die Darstellung des gestörten Zustandes in den Gln. (4. 4) bis (4. 6) bleibt dieselbe. Der Unterschied liegt nur im Anfangszustande des Atoms. Statt der Eigenfunktion für die K-Schale haben wir die Eigenfunktionen ψ_I der L_I- und ψ_{II} der L_{II}- + L_{III}-Schale (die ja bei unserer nicht-relativistischen Rechnung verschmelzen) zu benutzen. Nach der Tabelle von S. 89 ist

$$\psi_I = N_I\left(1 - \frac{Z}{2a} r\right) e^{-\frac{Zr}{2a}}, \quad N_I^2 = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3, \tag{1}$$

$$\psi_{II} = N_{II}\, \mathfrak{r}\, e^{-\frac{Zr}{2a}}, \qquad N_{II}^2 = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^5. \tag{2}$$

Zu der vektoriellen Schreibweise von ψ_{II} ist zu bemerken, daß wir in der $L_{II} + L_{III}$-Schale drei Eigenfunktionen ($\mathfrak{r} = x, y, z$) nebeneinander zu betrachten haben, deren Photo-Ausbeuten später in Gl. (16) zu addieren sein werden. Von diesen drei Eigenfunktionen entspricht die eine, nämlich $\mathfrak{r} = z$, den Quantenzahlen $l = 1$, $m = 0$ von S. 89, die beiden anderen in der Zusammenfassung $\frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm i y)$ den Quantenzahlen $l = 1$, $m = \pm 1$ ebenda. Wir behandeln zunächst

die L_I-Schale.

Mit ψ_I statt des fruheren ψ_0 haben wir statt der fruheren Gl. (4. 13):

$$e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}} \psi_I = -N_I \frac{Z}{2a} \frac{\mathfrak{r}}{r}\left(2 - \frac{Z}{2a} r\right) e^{-\frac{Zr}{2a} + i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}. \tag{3}$$

Dies vergleichen wir mit

$$\operatorname{grad}_{\varkappa} e^{i(\varkappa\mathfrak{r})} = i\,\mathfrak{r}\, e^{i(\varkappa\mathfrak{r})} \tag{3a}$$

und erhalten

$$e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}} \psi_I = i N_I \frac{Z}{2a} \operatorname{grad}_{\varkappa} \left\{\frac{1}{r}\left(2 - \frac{Z}{2a} r\right) e^{-\frac{Zr}{2a} + i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}\right\}. \tag{3b}$$

Daraufhin schreiben wir analog zu (4. 4b), (4. 15) und (4. 15a):

$$A = (\mathfrak{p}\vec{A}), \quad \vec{A} = i\frac{Z}{a} N N_I \operatorname{grad}_{\varkappa} B, \tag{4}$$

$$B = \int r\,dr\left(1 - \frac{Z}{4a} r\right) e^{-\frac{Z}{2a} r} \int d\omega\, e^{i(\vec{k} - \vec{\varkappa}, \mathfrak{r})} L_n(\varrho). \tag{5}$$

Dieses Integral B können wir zurückführen auf das frühere (4. 15a), das wir jetzt zum Unterschied $B(\zeta)$ nennen wollen. Unter ζ verstehen wir dabei die im Exponenten von (4. 15a) explizit vorkommende Größe Z/a. Wir haben dann

$$B = \left(1 + \frac{\zeta}{2} \frac{\partial}{\partial \zeta}\right) B(\zeta), \tag{5a}$$

sofern wir verabreden, daß nachträglich $\zeta = Z/2a$ gesetzt wird. Nun ist nach (4. 17a) und (4. 16f)

$$B(\zeta) = 4\pi \frac{c^n}{(c+b)^{n+1}} \quad \begin{vmatrix} c = (\zeta - ik)^2 + \varkappa^2, \\ b = 2\{ik(\zeta - ik) - (\vec{\varkappa}\vec{k})\}. \end{vmatrix} \tag{5b}$$

Bevor wir hieran die in (5a) vorgeschriebene Differentiation ausfuhren, gehen wir bequemerweise mittels (4) auf $\vec{A}$ und A zuruck. In A kommt dann das skalare Produkt $(\mathfrak{p}\ \mathrm{grad}_\varkappa B(\zeta))$ vor, das nach (4. 19) den Wert hat

$$8\pi(n+1)(\vec{k}\mathfrak{p}) \frac{c^n}{(c+b)^{n+2}}. \tag{5c}$$

Setzt man dies in A ein, so erhalt man

$$A = 8\pi i \frac{Z}{a}(n+1)(\vec{k}\mathfrak{p}) N N_1 Y, \tag{6}$$

$$Y = \left(1 + \frac{\zeta}{2}\frac{\partial}{\partial \zeta}\right)\frac{c^n}{(c+b)^{n+2}} \tag{6a}$$

$$= \frac{c^n}{(c+b)^{n+2}}\left(1 - \frac{k^2 n^2 (n-2)}{4c} + \frac{k^2 n^2 (n+2)}{4(c+b)}\right).$$

Im letzten Ausdruck haben wir bereits fur ζ seinen Wert eingesetzt:

$$\zeta = \frac{Z}{2a} = \frac{ikn}{2}. \tag{6b}$$

Wir bilden fur spatere Verwendung

$$|Y|^2 = e^{2|n|\tau}\left(\frac{C_1}{(c+b)^4} + \frac{C_2}{(c+b)^5} + \frac{C_3}{(c+b)^6}\right). \tag{6c}$$

Hier haben wir benutzt, daß $c + b$ reell ist, und haben gesetzt $c = |c|\, e^{i\tau}$, vgl. (4. 19a), (19b), wobei aber in beiden Formeln Z/a zu ersetzen ist durch $Z/2a$; die Bedeutung von C_1, C_2, C_3 ist

$$C_1 = 1 + \frac{k^2 n^2}{2|c|}(2\cos\tau + |n|\sin\tau) - \frac{k^4 n^4}{16|c|^2}(n^2 - 4),$$

$$C_2 = k^2 n^2 + \frac{k^4 n^4}{8|c|}\left((n^2 + 4)\cos\tau + 4|n|\sin\tau\right),$$

$$C_3 = -\frac{k^4 n^4}{16}(n^2 - 4).$$

ach (4. 19b) bedeutet hier mit Rücksicht auf (6b)

$$\cos\tau = -\frac{1}{4}\,\frac{n^2 k^2 + \varkappa^2 - k^2}{|c|}, \quad \sin\tau = -\frac{i\,k^2\,n}{|c|}.$$

Daraufhin ergibt sich nach einigen Umrechnungen:

$$\text{(6d)}\quad \begin{cases} C_1 = \dfrac{k^4}{|c|^2}\left\{\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right)^2 (1-n^2) - 2\,\dfrac{\varkappa^2}{k^2}\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right) + \dfrac{\varkappa^4}{k^4}\right\}, \\ C_2 = \dfrac{k^6\,n^2}{|c|^4}\left\{\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right)^2\left(1-\dfrac{n^2}{2}\right) - 2\,\dfrac{\varkappa^2}{k^2}\left(1-\dfrac{n^2}{16}\right) + \dfrac{\varkappa^4}{k^4}\right\}, \\ C_3 = \dfrac{k^4\,n^4}{16}\,(n^2-4), \quad |c|^2 = k^4\left\{\left(\dfrac{n^2}{4}-1\right)^2 - 2\,\dfrac{\varkappa^2}{k^2}\left(\dfrac{n^2}{4}+1\right) + \dfrac{\varkappa^4}{k^4}\right\} \end{cases}$$

Die drei Größen C sind unabhängig von den Winkel-Parametern der Eigenfunktion ψ; in den Nennern von (6c) haben wir nach der „Methode der stationären Phase" wie in (4. 20a) zu setzen:

$$\text{(6e)}\qquad c + b = \frac{8\,\pi^2}{\lambda\,\lambda_c}\,\Theta; \quad \Theta = 1 - \beta\cos\vartheta + \gamma.$$

Nachdem somit A bekannt, gehen wir nach der Beziehung (4. 12) zu X über. Für $|X|^2$ erhalten wir aus (6) und (6c), ähnlich wie in (4. 21b):

$$\text{(7)}\qquad |X|^2 = \frac{|C|^2}{r^2}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi\left(\frac{A_1}{\Theta^4} + \frac{A_2}{\Theta^5} + \frac{A_3}{\Theta^6}\right),$$

$$\text{(7a)}\qquad C = 32\,i\,\pi^3\,\frac{Z}{a}\,\frac{n+1}{\Gamma(1-n)}\,N^2 N_{\mathrm{I}}\,e^{\left(\tau-\frac{7}{2}\right)|n|},$$

$$\text{(7b)}\qquad A_1 = \left(\frac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^4 C_1, \quad A_2 = \left(\frac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^5 C_2, \quad A_3 = \left(\frac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^6 C_3.$$

Mit $|X|^2$ ist der Photostrom J proportional. Dieser wird ähnlich wie in (4. 23):

$$\text{(8)}\qquad J = \frac{D}{r^2}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi\left(\frac{A_1}{\Theta^4} + \frac{A_2}{\Theta^5} + \frac{A_3}{\Theta^6}\right),$$

wobei der Koeffizient D mit dem in (7a) angegebenen Werte von C nach Gl. (4. 24) zusammenhängt.

Wir haben also, ebenso wie in der K-Schale, eine Voreilung der Photo-Emission im Sinne der einfallenden Lichtwelle, sogar noch verschärft wegen der hinzutretenden 5. und 6. Potenz von Θ. Der charakteristische Faktor $\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$, der, vgl. (4. 20b), von der Neigung der Photoemission gegen die Polarisations-Richtung herrührt und nach S. 454 die Anregungs-Wahrscheinlichkeit der Photo-Emission bedeutet, ist derselbe wie in der K-Schale; ein isotroper Bestandteil, vgl. S. 439, tritt in der L_{I}-Schale

nicht auf. Dies rührt offenbar von der Ähnlichkeit des Spektral-Typus her: K-Schale = 1 s-Term, L_I-Schale = 2 s-Term. Anders liegt der Fall bei der dem 2 p-Term entsprechenden

$$L_{II} + L_{III}\text{-Schale}.$$

Wegen unserer vektoriellen Schreibweise von ψ_{II} in (2) hat das Symbol grad ψ_{II} nicht Vektor-, sondern Tensor-Charakter. Wir ersetzen daher $\mathfrak{r}$ in ψ_{II} besser durch x_ν und bezeichnen die drei Komponenten von ψ_{II} zusammenfassend durch ψ_ν; ebenso schreiben wir statt grad besser $\partial/\partial x_\mu$. Wir haben dann nach (2)

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu}\psi_\nu = N_{II}\left(\delta_{\mu\nu}\, e^{-\frac{Z}{2a}r} + x_\nu \frac{\partial}{\partial x_\mu} e^{-\frac{Z}{2a}r}\right)$$

$$= N_{II}\left(\delta_{\mu\nu} - \frac{Z}{2a}\frac{x_\mu x_\nu}{r}\right) e^{-\frac{Z}{2a}r}.$$

Vergleicht man dies mit (3a), so zeigt sich

$$e^{i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}\frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_\mu} = N_{II}\left(\delta_{\mu\nu} + \frac{Z}{2a}\frac{\partial^2}{\partial\varkappa_\mu\,\partial\varkappa_\nu}\frac{1}{r}\right) e^{-\frac{Z}{2a}r + i(\vec{\varkappa}\mathfrak{r})}.$$

Weiter folgt aus diesem Sachverhalt, daß wir in (4) A zu ersetzen haben durch A_ν (Vektor-Charakter) und $\vec{A}$ durch $A_{\mu\nu}$ (Tensor-Charakter). Statt der Gln. (4) haben wir dann

$$(9)\qquad A_\nu = \sum \mathfrak{p}_\mu A_{\mu\nu},$$

$$(10)\qquad A_{\mu\nu} = N N_{II}\left(\delta_{\mu\nu} B' + \frac{Z}{2a}\frac{\partial^2}{\partial\varkappa_\mu\,\partial\varkappa_\nu} B\right).$$

Hier ist B dasselbe Integral wie in (4. 9a), mit dem einzigen Unterschied, daß Z/a wieder zu ersetzen ist durch $Z/2a$. B' unterscheidet sich von B durch einen Faktor r im Zähler des Integranden. Wir können ihn wettmachen durch Differentiation nach $\zeta = Z/2a$ und Vorzeichen-Umkehr. Somit ergibt sich statt (10) mit Rücksicht auf den Wert (4. 17a) von B:

$$(11)\qquad A_{\mu\nu} = 4\pi N N_{II}\left(-\delta_{\mu\nu}\frac{\partial}{\partial\zeta} + \zeta\frac{\partial^2}{\partial\varkappa_\mu\,\partial\varkappa_\nu}\right)\frac{c^n}{(c+b)^{n+1}}.$$

Unter b und c sind hier die Ausdrücke (5b) zu verstehen mit $\zeta = Z/2a$.

Die Differentiation nach ζ liefert

$$(11\text{a})\qquad \frac{\partial}{\partial\zeta}\frac{c^n}{(c+b)^{n+1}} = \frac{-2c^{n-1}}{(c+b)^{n+1}}\left(n(\zeta - ik) - \frac{(n+1)c\zeta}{c+b}\right).$$

Die Differentiation nach $\varkappa_\mu, \varkappa_\nu$ wird etwas umständlicher; das Resultat vereinfacht sich, wenn man nachträglich die in (9) geforderte Multiplikation

mit $\mathfrak{p}_\mu$ ausführt, wobei wegen $\sum \mathfrak{p}_\mu \varkappa_\mu = (\mathfrak{p}\vec{\varkappa}) = 0$ mehrere Glieder fortfallen. Man erhält dann

$$\zeta\left(\sum \mathfrak{p}_\mu \frac{\partial^2}{\partial \varkappa_\mu \partial \varkappa_\nu}\right) \frac{c^n}{(c+b)^{n+1}} \tag{11b}$$

$$= 2 \sum \mathfrak{p}_\mu \delta_{\mu\nu} \frac{c^{n-1}}{(c+b)^{n+1}} \left(n\zeta - \frac{(n+1)\zeta c}{c+b}\right)$$

$$+ 4 \sum \mathfrak{p}_\mu k_\mu \frac{c^{n-1}}{(c+b)^{n+2}} \left(n(n+1)\zeta - (n+1)(n+2)(\varkappa_\nu - k_\nu)\frac{\zeta c}{c+b}\right).$$

Das erste Glied der rechten Seite hebt sich gegen einen Teil des mit $\mathfrak{p}_\mu \delta_{\mu\nu}$ multiplizierten Ausdrucks (11a) fort und man erhält aus (9), (11) und (11a), (11b)

$$A_\nu = 8\pi i k n N N_{\text{II}} \frac{c^{n-1}}{(c+b)^{n+1}} (\mathfrak{p}_\nu + (\mathfrak{p}\vec{k})\{\ \}), \tag{12}$$

$$\{\ \} = \frac{n(n+1)}{c+b} \varkappa_\nu - \frac{(n+1)(n+2)}{(c+b)^2} c(\varkappa_\nu - k_\nu).$$

Beim Anschreiben des letzten Ausdrucks haben wir eingesetzt

$$\zeta = \frac{ikn}{2}, \quad \text{vgl. (6b)}, \quad \sum \mathfrak{p}_\mu k_\mu = (\mathfrak{p}k), \quad \sum \mathfrak{p}_\mu \delta_{\mu\nu} = \mathfrak{p}_\nu. \tag{12a}$$

Wir können die drei durch den Index ν zusammengefaßten Komponenten ψ_ν den drei in unserem Problem ausgezeichneten Richtungen zuordnen:

$\nu = 1$, Einfallsrichtung, $\mathfrak{p}_\nu = 0$, $\varkappa_\nu = \varkappa$;

$\nu = 2$, Polarisations-Richtung, $\mathfrak{p}_\nu = 1$, $\varkappa_\nu = 0$;

$\nu = 3$, zu beiden senkrechte Richtung, $\mathfrak{p}_\nu = 0$, $\varkappa_\nu = 0$.

Das Zusatzglied mit $\mathfrak{p}_\nu$ in (12) tritt daraufhin nur bei A_2 auf, Glieder mit $\varkappa_\nu$ bei A_1.

Jetzt haben wir, wie bei der L_{I}-Schale, den Ausdruck (12) von A_ν in Gl. (4.12) einzusetzen, wodurch wir fur jedes $\nu = 1, 2, 3$ je eine Größe X_ν erhalten. Wir brauchen nur die Werte von $|X_\nu|^2$ anzugeben:

$$|X_\nu|^2 = \frac{|C|^2}{r^2} |Y_\nu|^2, \tag{13}$$

mit den Abkürzungen

$$
(14)\quad \begin{cases}
Y_1 = \dfrac{(\mathfrak{p}\,\vec{k})\,(1+n)}{(c+b)^2}\left\{n\,\varkappa + \dfrac{\varkappa - k_1}{c+b}\,g\right\},\\[2ex]
Y_2 = \dfrac{1}{c+b} - \dfrac{(\mathfrak{p}\,\vec{k})\,(1+n)}{(c+b)^3}\,k_2\,g,\\[2ex]
Y_3 = -\dfrac{(\mathfrak{p}\,\vec{k})\,(1+n)}{(c+b)^3}\,k_3\,g;
\end{cases}
$$

$$
(14\text{a})\qquad g = 2k^2\left(1 - \frac{n^2}{4} - \frac{\varkappa^2}{k^2}\right) - n\,k^2\left(1 - \frac{n^2}{4} + \frac{\varkappa^2}{k^2}\right).
$$

$$
(14\text{b})\qquad |C| = 32\,\pi^3\,|n|\,N^2\,N_{II}\,\frac{e^{-\frac{\pi}{2}n}}{\Gamma(1-n)}.
$$

Aus (14) folgt nach einiger Rechnung:

$$
(15)\qquad \sum |Y_\nu|^2 = \frac{1}{(c+b)^2} + (\mathfrak{p}\,\vec{k})^2\left\{\frac{C_1}{(c+b)^4} + \frac{C_2}{(c+b)^5} + \frac{C_3}{(c+b)^6}\right\}.
$$

Die C sind die folgenden reellen Konstanten:

$$
(15\text{a})\quad \begin{cases}
C_1 = -4k^2\left\{\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right)\left(1-\dfrac{3}{4}n^2+\dfrac{1}{4}n^4\right) - \left(1+n^2\right)\dfrac{\varkappa^2}{k^2}\right\},\\[2ex]
C_2 = 4\,(1-n^2)\,k^4\left\{\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right)^2\left(1-\dfrac{n^2}{2}\right) - 2\left(1-\dfrac{n^4}{16}\right)\dfrac{\varkappa^2}{k^2} + \dfrac{\varkappa^4}{k^4}\right\},\\[2ex]
C_3 = n^2\,(1-n^2)\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right)k^6\left\{\left(1-\dfrac{n^2}{4}\right)^2 - 2\left(1+\dfrac{n^2}{4}\right)\dfrac{\varkappa^2}{k^2} + \dfrac{\varkappa^4}{k^4}\right\}.
\end{cases}
$$

Der Beitrag der ν-ten Eigenfunktion zum Photostrom ist mit $|X_\nu|^2$ proportional [Proportionalitäts-Faktor $\frac{h\,k}{m}\left(\frac{e}{m}\,\frac{h\,E}{4\,\pi\,\nu}\right)^2$ wie in (4. 24)]. Der gesamte Photostrom J ist gleich der Summe dieser drei Beiträge; man erhält mit Rücksicht auf (13) und (15)

$$
(16)\qquad J = \frac{D}{r^2}\left(\frac{1}{\Theta^2} + \sin^2\vartheta\cos^2\varphi\left(\frac{A_1}{\Theta^4} + \frac{A_2}{\Theta^5} + \frac{A_3}{\Theta^6}\right)\right).
$$

Hier entspricht $\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$ dem Faktor $(\mathfrak{p}\,\vec{k})^2$ in (15), vgl. (4. 20b); Θ hat dieselbe Bedeutung wie in (6e).

Ferner hat man nach (15), (13) und (6e)

$$
(16\text{a})\quad \begin{cases}
A_1 = \left(\dfrac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^2 k^2\,C_1, \quad A_2 = \left(\dfrac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^2 k^2\,C_2,\\[2ex]
A_3 = \left(\dfrac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^4 k^2\,C_3, \quad D = \dfrac{h\,k}{m}\left(\dfrac{e}{m}\,\dfrac{h\,E}{4\,\pi\,\nu}\right)^2\left(\dfrac{\lambda\,\lambda_c}{8\,\pi^2}\right)^2 |C|^2.
\end{cases}
$$

wo C_1, C_2, C_3 durch (15a), $|C|^2$ durch (14b) gegeben sind.

Gl. (16) besagt: Alle vier Bestandteile, aus denen sich J zusammensetzt, besitzen eine Voreilung von der Reihe nach zunehmender Stärke, entsprechend den Nennern $\Theta^2, \Theta^4, \Theta^5, \Theta^6$. Von der Voreilung abgesehen, sind drei dieser Bestandteile richtungs-abhängig (Faktor $\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$, der von der Neigung der Photo-Emission gegen die Polarisations-Richtung herrührt); einer ist richtungs-unabhängig oder isotrop. Würde man, wie mehrfach vorgeschlagen[1], unsere kontinuierliche Wasserstoff-Eigenfunktion ψ aus (4.2) durch die ebene Welle $e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}$ annähern, so würde dieser isotrope Bestandteil verloren gehen.

Entwickelt man die Gln. (8) und (16) nach aufsteigenden Potenzen von β unter Streichung von γ, so entstehen die Formeln von G. Schur[2], der die Photo-Emission aus der L-Schale erstmalig streng berechnet hat. Auch mit den Arbeiten von Sauter und Fischer (vgl. die Zitate von S. 438) besteht volle Übereinstimmung.

§ 7

Nicht-stationäre Behandlung des Photo-Effektes

Als Beispiel für die Diracsche Störungstheorie in Kap. V, § 4, behandeln wir noch einmal den Photoeffekt in der K-Schale, indem wir uns vorstellen, daß das Atom (Wasserstoff-Atom) bis zum Zeitpunkte $t = 0$ ungestört gewesen sei und für $t > 0$ unter dem Einfluß der auffallenden Lichtwelle stehe. Wir sind dann in der Lage, nicht nur die Photo-Ausbeute, sondern auch die zeitliche Entwicklung und Fortschreitung des Photo-Stromes zu verfolgen. Wir werden dabei mit Bethe[3]) in Polar-Koordinaten und Kugelwellen rechnen, die Rechnung in parabolischen Koordinaten und ebenen Wellen verläuft ganz analog.

Wir stellen den Zustand des Atoms dar durch das vollständige System der diskreten und kontinuierlichen zeitabhängigen Eigenfunktionen:

$$u_0, \ldots, u_k, \ldots, u_w,$$

$$(1) \qquad \begin{cases} u_0 = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} W_0 t}, \quad \psi_0 = N_0 e^{-\frac{Z}{2a} r} \quad (K\text{-Schale}), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ u_w = \psi_w e^{-\frac{i}{\hbar} w t}, \quad \psi_w = N\, R\, P_l^m e^{i m \varphi} \end{cases}$$

[1]) Vgl. J. Frenkel, Phys. Rev. **38**, 309 (1931); ferner W. Heitler, Quantum Theory of Radiation, Oxford 1936, S. 121. Auch Bethe schließt sich im Handb. d. Phys. **24**, 1, S. 485, dieser Methode an. Die Voreilung in der K-Schale kommt dabei richtig heraus.

[2]) Ann. d. Phys. **4**, 433 (1930).

[3]) Nach H. Bethe, Ann. d. Phys. **4**, 443 (1930).

und betrachten die allgemeinste Superposition derselben

$$u = a_0 u_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k u_k + \int_0^{\infty} a_w u_w \, d w. \tag{2}$$

Bis zum Zeitpunkt $t = 0$ ist $a_0 = 1$, $a_k = a_w = 0$; die „Variation der Konstanten" a_k und a_w infolge der für $t = 0$ einsetzenden Störung ist durch die Gln. (V. 4. 11) und (V. 4. 17) bestimmt. Indem wir die Störung als ebene Lichtwelle voraussetzen, ergibt sich als gestörter Zustand nach (V. 4. 19)

$$u = \frac{\hbar^2 b}{2 m} \int_0^{\infty} A_w \, \psi_w \, d w \, \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(W_0 + h \nu) t} - e^{-\frac{i}{\hbar} w t}}{W_0 - w + h \nu}. \tag{3}$$

Hier haben wir das zweite Integral in (V. 4. 19) fortgelassen, weil sein Nenner $W_0 - w - h \nu$ für keinen Wert von w zwischen 0 und ∞ verschwindet und weil, wie wir sehen werden, nur die Nullstelle des Nenners (die gleichzeitig eine Nullstelle des Zahlers ist), merklich zum Wert des Integrals beiträgt. Ferner haben wir die Beiträge der diskreten Eigenfunktionen fortgelassen, weil wir uns nur für sehr große Abstände r vom Atom interessieren, wo diese exponentiell verschwinden. Gleichzeitig können wir dann für die kontinuierliche Eigenfunktion ψ_w, soweit sie in (3) explizite auftritt, ihren asymptotischen Wert aus Kap. II, § 7, Gl. (1) und (34) einsetzen

$$\psi_w = N C \frac{\sin (k r + \gamma)}{k r} P_l^m (\cos \vartheta) \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} m \varphi, \tag{4}$$

während wir in dem Faktor A_w natürlich den strengen Ausdruck für ψ_w aus (II. 7. 27) benutzen müssen.

Der charakteristische Unterschied unserer jetzigen von der früheren Behandlung besteht darin, daß wir jetzt keine physikalischen Nebenannahmen über ein- und auslaufende Wellen nötig haben: Aus dem gegebenen Anfangszustande für $t = 0$ und der für $t > 0$ gegebenen Störung folgt eindeutig die Entwicklung des späteren Zustandes.

Wir orientieren uns zunächst über unseren Koeffizienten A_w in (3), der außer von w auch von l und m abhängt und durch (2. 9) gegeben ist. Man schließt wie dort, daß er nur für $m = 1$ und das Cosinus-Glied von Null verschieden ist. Setzen wir überdies weiche Strahlung voraus, vernachlässigen also die Retardierung und verzichten auf erneute Diskussion der Voreilung, so ist auch $l = 1$ zu setzen. Damit spezialisiert sich der Winkel-Bestandteil in (4) zu $\sin \vartheta \cos \varphi$; gleichzeitig wird die Bedeutung von γ in (4) nach (II. 7. 33a)

$$\gamma = |n| \log 2 k r + \alpha - \frac{\pi}{2}, \quad e^{i \alpha} = \frac{\Gamma(n+2)}{|\Gamma(n+2)|} \tag{5}$$

mit

$$(6)\qquad n = \frac{Z}{i\,k\,a}, \qquad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\,m\,w}.$$

Nunmehr konnen wir das Integral (3) ausfuhren. Wir zerlegen es in zwei Teile, indem wir $\sin(k\,r + \gamma)$ in Gl. (4) als Differenz zweier Exponential-Funktionen schreiben. Bei der Integration kommt es wesentlich nur auf die Umgebung der Nullstelle des Nenners in (3)

$$(7)\qquad w = w_0, \quad w_0 = W_0 + h\,\nu$$

an. Diese Stelle entspricht dem Einsteinschen Gesetz, w_0 bedeutet die kinetische Energie des emittierten Elektrons. Der zugehörige Wert von k sei

$$(8)\qquad k_0 = \frac{m\,v_0}{\hbar}.$$

In den „langsam veränderlichen" Bestandteilen A, N, C, γ von (3) und (4) können wir k durch k_0 ersetzen; nur in den „schnell veränderlichen", aus $\sin(k\,r + \gamma)$ hervorgehenden Exponenten $\pm\, i\,k\,r$ mussen wir k entwickeln:

$$(9)\qquad k = k_0 + \left(\frac{\partial k}{\partial w}\right)_0 (w - w_0), \quad \left(\frac{d\,k}{\partial w}\right)_0 = \frac{1}{\hbar\,v_0}, \quad \text{vgl. (6)}.$$

Wir erhalten so aus (3), wenn wir noch den von w unabhangigen Faktor $\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(W_0 + h\,\nu)\,t\right] = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\,w_0\,t\right]$ vorziehen

$$(10)\qquad u = \frac{\hbar^2}{2\,m}\,\frac{b}{2\,i\,k_0}\,A_0\,N_0\,C_0\,\frac{\sin\vartheta\cos\varphi}{r}\,e^{-\frac{i}{\hbar}w_0 t}\left\{e^{i(k_0 r + \gamma_0)}\,\mathrm{I} - e^{-i(k_0 r + \gamma_0)}\,\mathrm{II}\right\}.$$

$$\mathrm{I} = \int_0^\infty \frac{e^{\frac{i}{\hbar}\frac{r}{v_0}(w - w_0)} - e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{r}{v_0} - t\right)(w - w_0)}}{w - w_0}\,d\,w,$$

$$\mathrm{II} = \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{r}{v_0}(w - w_0)} - e^{\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{r}{v_0} - t\right)(w - w_0)}}{w - w_0}\,d\,w.$$

Beide Integrale I und II verhalten sich fur $w = w_0$ regular. Die längs der reellen Achse genommene Integration ist also sinnvoll. Es steht aber nichts im Wege, sie ins Komplexe zu verlegen. Wir können uns dabei auf Fig. 27 von S. 442 beziehen, wenn wir nur darin w, w_0 fur k, k_0 lesen, und wollen wie dort den ausgezogenen Weg wählen, der die Stelle $w = w_0$ in der negativ-imaginären w-Halbebene umgeht. Diese Wahl hat aber hier einen ganz anderen Sinn wie fruher. Dort war der Weg längs der reellen Achse

aus Konvergenzgründen unmöglich; die Verlegung hatte einen *physikalischen Sinn* und war so einzurichten, daß der Ausstrahlungs-Bedingung im Unendlichen genüge geleistet wurde. Jetzt hat sie nur den *Sinn einer mathematischen Vereinfachung*. Wir könnten statt des ausgezogenen ebensogut den *punktierten* Weg von Fig. 27 benutzen, ohne daß dadurch etwas geändert wurde.

Die mathematische Vereinfachung besteht darin, daß wir nach der Verlegung des Integrationsweges die beiden Bestandteile von I und II (wir nennen sie I_1, I_2 und II_1, II_2) einzeln berechnen können, indem wir den Weg ins Unendliche der negativ- oder positiv-imaginären w-Halbebene herüberziehen, je nachdem der betreffende Faktor von $w - w_0$ im Exponenten negativ oder positiv imaginär ist. Die dabei gleichzeitig auftretenden Integrale längs der imaginären Halbachsen von 0 bis $\mp i\,\infty$ können wir vernachlässigen, weil sie wie eine Exponentialgröße mit negativem und (im allgemeinen, vgl. S. 442) großen Exponenten verschwinden.

Wir sehen daraufhin: Bei der Wahl unseres in die negative Halbebene verlegten Weges geben die Bestandteile II_1 und II_2 Null, weil bei beiden die Faktoren von $w - w_0$ im Exponenten negativ imaginär sind. Der Bestandteil I_1 hat einen positiv imaginären Faktor im Exponenten, sein Weg muß also in die positive Halbebene übergeführt werden, was einen Umlauf im positiven Sinne um den Pol $w = w_0$ bedeutet und ein Residuum $+ 2\pi i$ liefert. Dasselbe gilt von dem Bestandteil I_2, wenn $t < r/v_0$ ist. In diesem Falle wird also $I = 2\pi i - 2\pi i = 0$. Ist aber $t > r/v_0$, so wird $I_2 = 0$ und $I = 2\pi i$.

Wir fassen zusammen:

a) für $r < v_0 t$ ist $I = 2\pi i$, $II = 0$,

b) für $r > v_0 t$ ist $I = 0$, $\quad II = 0$.

$r_0 = v_0 t$ bedeutet diejenige Entfernung, bis zu der nach der korpuskularen Vorstellung ein Photo-Elektron vorgedrungen ist, das zur Zeit $t = 0$ emittiert wurde und mit der durch das *Einstein*sche Gesetz bestimmten Geschwindigkeit v_0 fortfliegt. $r = r_0$ ist also die *Front des Photo-Stromes*. Im Falle a) befinden wir uns mit der Beobachtungs-Stelle r innerhalb dieser Front, im Falle b) außerhalb derselben. *Nur im Falle a) haben wir nach (10) einen von Null verschiedenen Wert der Wellenfunktion u und der Elektronendichte $|u|^2$. Im Falle b) hat die mit $t = 0$ einsetzende Störung die Beobachtungs-Stelle r noch nicht erreicht.* Im Falle a) ergibt sich aus (10), wenn wir die konstanten Faktoren unterdrücken:

$$u \sim \frac{\sin\vartheta \cos\varphi}{r}\, e^{i(k_0 r + \gamma_0 - \omega t)}, \quad \omega = \frac{w_0}{\hbar}. \tag{11}$$

Wir haben eine **auslaufende** Kugelwelle; die ursprünglich mit ihr gekoppelte **einlaufende** Kugelwelle wird in (10) durch das Glied mit dem Faktor II dargestellt; in der Tat ist seine Exponentialfunktion im Gegensatz zu (11)

$$e^{-i(k_0 r + \gamma_0 + \omega t)}. \tag{11a}$$

Dieses Glied verschwindet aber wegen II = 0 fur alle von uns betrachteten (großen) Abstände r. Die unphysikalische einlaufende Welle, die bei stationärer Behandlung durch eine besondere Bedingung auszuschließen war, wird also in der Diracschen Störungstheorie automatisch fortgeschafft.

Die Gesamtzahl der bis zur Zeit t emittierten Photo-Elektronen erhält man, wenn man $|u|^2$ über die Kugel vom Radius r integriert. Benutzt man dabei den asymptotischen Näherungswert (11), so sieht man unmittelbar, daß das Resultat proportional r_0, also auch proportional t wird, wie es sein muß.

Die vorstehende Rechnung ist nicht ganz streng, wenn es sich um die Nähe von $r = r_0$ handelt. Dann ist nämlich der Faktor von $w - w_0$ in I_2 und II_2 nicht mehr groß und die Vernachlässigung der Integrationen längs der imaginären Halbachsen wird unzulässig. Wir schließen daraus, daß die Front des Photostromes von „Vor- und Nachläufern" begleitet wird, die den bisher als unstetig geschilderten Übergang von Fall a) zu Fall b) stetig machen. Ferner könnte man die Rechnung verfeinern, indem man das logarithmische γ-Glied nicht wie oben als langsam veränderlich behandelt, sondern bei den schnell veränderlichen Faktoren mitnimmt. Dies würde eine kleine Verschiebung der Photofront nach außen bewirken, welche nach Bethe, l. c., auf eine gegenüber r_0 vergrößerte Anfangs-Geschwindigkeit der Photo-Elektronen in Atom-Nähe schließen läßt.

§ 8

Der Photo-Effekt bei sehr harter Strahlung, relativistische Korrektion

Als Vorbereitung müssen wir das Schrödingersche Störungs-Schema aus Kap. V in die Dirac-Gleichung umschreiben. Die Störung bestehe wie dort in § 3 aus einer ebenen Lichtwelle, die in der x-Richtung fortschreitet und in der y-Richtung polarisiert ist, gegeben durch (V. 3. 1).

A. Einiges über relativistische Störungstheorie

Die Dirac-Gleichung lautet nach (IV. 2. 4) mit

$$\Phi_1 = \Phi_3 = 0, \quad \Phi_2 = \mathfrak{A}_y, \quad \Phi_4 = i V/e.$$

$$\left\{(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) + \frac{\gamma_4}{\hbar c}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + V\right) + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u = \frac{i e}{\hbar c}\gamma_2 \mathfrak{A}_y u_0. \tag{1}$$

Hier haben wir in dem nach rechts herübergenommenen Störungsgliede bereits u ersetzt durch die Wellenfunktion u_0 des ungestörten Atoms

$$u_0 = \psi_0 \, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t} \tag{2}$$

mit ε_0 (zum Unterschiede von der Ruh-Energie E_0) als Energie des Ausgangs-Zustandes. Wegen der Zeitabhängigkeit von $\mathfrak{A}_y$ setzen wir wie in (V. 8. 5):

$$\left\{\begin{aligned} u &= u_0 + b\,w, \quad b = \frac{ie}{\hbar c}\,\frac{a}{2}, \\ w &= w_+ e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_0 + h\nu)t} + w_- e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_0 - h\nu)t} \end{aligned}\right. \tag{3}$$

und erhalten für $w_\pm$ aus (1) die Bestimmungs-Gleichung:

$$\left\{(\vec{\gamma}\,\text{grad}) - \frac{\gamma_4}{\hbar c}(\varepsilon_0 \pm h\nu - V) + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} w_\pm = \gamma_2\,\psi_0\, e^{\pm 2\pi i\, x/\lambda}. \tag{4}$$

Ihre Behandlung wird erleichtert, wenn wir sie von links mit γ_4 multiplizieren und dadurch das Energie-Glied γ-frei machen. Wir schreiben also

$$\left\{\gamma_4(\vec{\gamma}\,\text{grad}) - \frac{1}{\hbar c}(\varepsilon_0 \pm h\nu - V) + \gamma_4 \frac{E_0}{\hbar c}\right\} w_\pm = \gamma_4\gamma_2\psi_0\, e^{\pm 2\pi i\, x/\lambda}. \tag{5}$$

Hier entwickeln wir die rechte Seite sowie $w_\pm$ nach den Eigenfunktionen des ungestörten Zustandes, schreiben aber nur den zum kontinuierlichen Spektrum gehörenden Teil der Entwicklung hin

$$\gamma_4\gamma_2\,\psi_0\, e^{\pm 2\pi i\, x/\lambda} = \cdots \int A_E\,\psi_E\,dE, \tag{6}$$

$$w_\pm = \cdots \int B_E\,\psi_E\,dE. \tag{7}$$

Durch Einsetzen in (5) folgt jetzt ähnlich wie S. 362

$$B_E = \hbar c\,\frac{A_E}{E - \varepsilon_0 \mp h\nu}. \tag{7a}$$

Die A und B sind als Entwicklungs-Koeffizienten gewöhnliche komplexe Zahlen. Die γ-Abhängigkeit der linken Seite von (6) ist also rechter Hand durch die γ-Abhängigkeit der ψ_E wiederzugeben.

Die Integration nach E in (7) erstreckt[1]) sich von E_0 bis ∞ und es gilt bei nicht zu kleinem $h\nu$

$$\varepsilon_0 + h\nu > E_0, \quad \varepsilon_0 - h\nu < E_0,$$

[1]) Eigentlich auch über das Kontinuum der negativen Energie-Niveaus von $-\infty$ bis $-E_0$. Da wir uns aber die letzteren Niveaus besetzt denken, vgl. Kap. IV, § 10, ist der Übergang zu ihnen durch das Pauli-Prinzip verboten. Deshalb kann der Beitrag der negativen Energie-Niveaus beim Photoeffekt außer Betracht bleiben.

letzteres deshalb, weil schon ε_0 allein als Energie im diskreten Spektrum kleiner als E_0 ist. Der Nenner in B verschwindet also nur bei der Wahl des oberen Vorzeichens, welches w_+ entspricht. Nach S. 442, Fig. 27, kommt es daher nur auf w_+ an. Indem wir also w_- und das im Unendlichen verschwindende u_0 streichen, schreiben wir statt (3) mit Rücksicht auf (7) und (7a)

$$u = b\hbar c X e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_0 + h\nu)t}, \tag{8}$$

$$X = \int \frac{dE}{E - \varepsilon_0 - h\nu} A_E \psi_E. \tag{8a}$$

Der Aufpunkt, für den ψ_E zu berechnen ist, liege im Unendlichen. Die Integration nach E läßt sich dann, ebenso wie die Integration nach k in der genannten Fig. 27 bis auf verschwindende Bestandteile auf einen Punkt zusammenziehen, nämlich hier auf die Stelle $E = \varepsilon$, wo ε die Energie des Einsteinschen Gesetzes (einschließlich der Ruhenergie E_0 des Elektrons ist, nämlich

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + h\nu. \tag{9}$$

Der Wert von X, der sich so ergeben würde, nämlich

$$X = 2\pi i A_E \psi_{\text{as}} \tag{10}$$

ist aber noch unvollständig. Die Integrale in (6) und (7) beziehen sich ja auf die volle Schar der kontinuierlichen Eigenfunktionen ψ_E, welche außer dem in (9) festgelegten Energie-Parameter E noch zweierlei Freiheiten besitzt: a) die ∞^2-fache Mannigfaltigkeit der in sie eingehenden Winkel-Parameter, b) die zweifache Mannigfaltigkeit der Spin-Orientierung.

a) Würden wir in Polar-Koordinaten rechnen, so hätten wir eine Summation nach den Winkel-Quantenzahlen l, m hinzuzufügen. Wir ziehen es aber vor, analog zu § 4 zu verfahren und haben dann eine Integration nach den Winkeln α, β der Austritts-Richtung des Elektrons vorzunehmen. Wir erhalten auf diese Weise statt (10):

$$X = 2\pi i \int d\omega_{\alpha\beta} A_E \psi_{\text{as}}. \tag{10a}$$

b) Die Eigenfunktion ψ_E, nach der in (6) und (7) entwickelt wurde, enthält außer der Abhängigkeit von den Winkeln α, β auch noch eine Spin-Abhängigkeit. Je nachdem wir diese für irgendeine Achse als parallel oder antiparallel vorschreiben (vgl. Kap. IV, § 12), erhalten wir zwei verschiedene ψ, die wir durch die Marke $\lambda = 1$ oder $\lambda = 2$ unterscheiden wollen. Dadurch wird in (10a) ψ_{as} und daher auch X von dem „Spin-Parameter" λ abhängig. Für die Vollständigkeit unserer Entwicklungen ist es also nötig, in (10a) noch eine Summation über λ hinzuzufügen, nämlich zu bilden:

$$\sum_{\lambda = 1, 2} X_\lambda. \tag{10b}$$

Um die an die Störungstheorie anschließenden Betrachtungen zu Ende zu führen, haben wir auch die allgemeine Form des Koeffizienten A_E anzugeben. Dies geschieht auf Grund der relativistischen Orthogonalitäts-Bedingung (IV. 8. 21), die wir für unsere Zwecke kurz[1]) so schreiben:

$$\int \overline{\psi}_{E'}\, \gamma_4\, \psi_E\, d\tau = \delta_{EE'}. \tag{11}$$

Indem wir (11) auf (6) anwenden (Multiplikation von links her mit $\overline{\psi}_E \gamma_4$ und Integration über den ganzen Raum), erhalten wir mit $E = E'$

$$A_E = \int \overline{\psi}_E\, \gamma_2\, \psi_0\, e^{2\pi i x/\lambda}\, d\tau. \tag{12}$$

Es ist für das Folgende etwas bequemer, die letzte Gleichung allgemeiner zu schreiben, nämlich statt der Wellenzahl $\varkappa = 2\pi/\lambda$ der nach der x-Achse fortschreitenden Welle einen Wellenvektor $\vec{\varkappa}$ von beliebiger Richtung zu benutzen und dementsprechend statt der y-Achse als Polarisations-Richtung einen Einheitsvektor der Polarisation $\mathfrak{p} \perp \varkappa$ einzuführen, beides im Anschluß an S. 458. Gl. (12) geht dabei über in

$$A_E = \int \overline{\psi}_E\, (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p})\, \psi_0\, e^{i(\vec{\varkappa}\, \mathfrak{r})}\, d\tau; \tag{12a}$$

die Gln. (10a), (10b) werden durch diese Verallgemeinerung nicht berührt.

Da A_E nach dem oben Gesagten γ-frei sein soll, hat man in (12a) die γ-Abhängigkeit mittels der in den Eigenfunktionen vorkommenden Nullteiler auszureduzieren und unter A lediglich den Zahlen-Koeffizienten des Nullteilers zu verstehen.

B. Wahl der Eigenfunktionen und Ausführung der Integration in (10a)

Wir stützen uns am einfachsten auf die Resultate in Kap. V, § 8, wo wir aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung die entsprechende Lösung erster Näherung ψ_1 der Dirac-Gleichung abgeleitet hatten. Dabei heißt „erste Näherung“ soviel wie „erste Ordnung in αZ“.

In diesem Sinne benutzen wir für unser jetziges ψ_0, wo ja der Index 0 „Anfangszustand“, nicht etwa „nullte Näherung“ bedeutet, die Darstellung (V. 8. 20) in der folgenden abgeänderten Schreibweise:

$$\psi_0 = N_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha Z}{2}\, \gamma_4 \left(\vec{\gamma}\, \frac{\mathfrak{r}}{r} \right) \right\} e^{-qr}\, \Gamma_0, \quad q = \frac{\varepsilon_0 \alpha Z}{\hbar c}. \tag{13}$$

Die Abkürzung q ist mit der Abkürzung λ aus (V. 8. 16 a) identisch. Über die Wahl des rechtsseitig hinzugefügten γ-Faktors Γ_0, der jedenfalls den Nullteiler $(1 + \gamma_4)(1 + i\gamma_{12})$ enthalten wird, werden wir später sprechen.

[1]) Des Näheren waren dabei die Erörterungen aus Kap. II, § 8, über Eigen-Differentiale zu beachten. Ferner wäre rechter Hand zu $\delta_{EE'}$ ein normierender γ-Faktor hinzuzudenken.

Die Darstellung von ψ_E erhalten wir aus (V. 8. 24), wobei wir die S. 457 in (2a) begründete Vertauschung von $\vec{k}, i$ mit $-\vec{k}, -i$ vornehmen. Sie lautet dann:

$$\psi_E = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \left\{1 + \frac{\beta}{2k}\gamma_4 (\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\right\} L_{-n}(-\varrho)\,\Gamma, \tag{14}$$

$$\varrho = i(kr + (\vec{k}\mathfrak{r})), \quad n = \frac{\alpha Z}{i\beta}. \tag{14a}$$

Der Wellenzahl-Vektor $\vec{k}$ hat die Richtungs-Winkel α, β, uber die wir sogleich integrieren werden.

Wir gehen nach S. 420 zur adjungierten Wellenfunktion $\overline{\psi}_E$ über, indem wir die Reihenfolge der γ-Faktoren und gleichzeitig die Vorzeichen von $\vec{\gamma}$ und i (nicht aber von γ_4) umkehren; also

$$\overline{\psi}_E = N e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})}\,\overline{\Gamma}\left\{1 - \frac{\beta}{2k}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\gamma_4\right\} L_n(\varrho). \tag{15}$$

Schließlich ergibt sich der in (10a) benötigte asymptotische Wert[1]) von ψ_E nach (4. 7):

$$\psi_{as} = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \frac{\varrho^{-n}}{\Pi(-n)}\,\Gamma. \tag{15a}$$

Das mit grad behaftete Korrektionsglied in (14) tragt nämlich zum asymptotischen Wert von ψ nichts bei, weil

$$\mathrm{grad}\,\varrho^{-n} = -n\,\varrho^{-n-1}\,\mathrm{grad}\,\varrho$$

im Limes $\varrho \to \infty$ gegen ϱ^{-n} verschwindet. Da somit ψ_{as} den Wert aus § 4 beibehält, können wir auch den mit ψ_{as} gebildeten Wert von X direkt aus (4. 12) übernehmen. Er lautet in unserer jetzigen Schreibweise:

$$X = -\frac{(2\pi)^2 N}{\Pi(-n)}\, e^{-\frac{\pi}{2}|n|}\, A(\vartheta, \varphi, k)\, \frac{e^{i(kr + |n|\log 2kr)}}{kr}\,\Gamma. \tag{16}$$

C. Berechnung des Matrix-Elementes $A(\vartheta, \varphi, k)$ aus Gl. (12a)

Indem wir uns konsequenterweise auf die erste Näherung in αZ beschränken, schreiben wir

$$A = A_0 + A_1 + A_2.$$

A_0 ist das Glied nullter Näherung, das also entsteht, wenn wir in (13) und (15) die Korrektionsglieder fortlassen. A_1 entsteht, wenn wir das

[1]) Im Nenner haben wir $\Gamma(1-n)$ durch die Gaußsche Bezeichnung $\Pi(-n)$ ersetzt, um Γ für den γ-Faktor des Zählers frei zu haben.

Korrektionsglied in (18) mit dem Hauptglied in (15) kombinieren, A_2 entsprechend umgekehrt. Wir erhalten:

$$A_0 = N N_0 \bar{\Gamma} (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p}) J_0 \Gamma_0, \tag{17}$$

$$J_0 = \int e^{-qr + i(\vec{\varkappa} - \vec{k}, \mathfrak{r})} L_n(\varrho)\, d\tau. \tag{17a}$$

Entsprechend setzen wir

$$A_1 = N N_0 \bar{\Gamma} (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p}) \gamma_4 (\vec{\gamma} \vec{J}_1) \Gamma_0, \tag{18}$$

$$\vec{J}_1 = -\frac{\alpha Z}{2} \int e^{i(\vec{\varkappa} - \vec{k}, \mathfrak{r})} L_n(\varrho) \frac{\mathfrak{r}}{r} e^{-qr} d\tau, \tag{18a}$$

$$A_2 = N N_0 \bar{\Gamma} (\vec{\gamma}\, \vec{J}_2) \gamma_4 (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p}) \Gamma_0, \tag{19}$$

$$\vec{J}_2 = -\frac{\beta}{2k} \int e^{-qr + i(\vec{\varkappa} - \vec{k}, \mathfrak{r})} \operatorname{grad} L_n(\varrho)\, d\tau. \tag{19a}$$

Indem wir (17), (18), (19) zusammenfassen, haben wir

$$A = N N_0 \bar{\Gamma} \{ (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p}) J_0 + (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p}) \gamma_4 (\vec{\gamma} \vec{J}_1) + (\vec{\gamma} \vec{J}_2) \gamma_4 (\vec{\gamma}\, \mathfrak{p}) \} \Gamma_0 \tag{20}$$

oder nach einigen γ-Umformungen mit $\tau = \gamma_{123}$:

$$\begin{cases} A = N N_0 \bar{\Gamma} \{ (\vec{\gamma} \vec{B}_0) + \gamma_4 B_1 + \gamma_4 \tau (\vec{\gamma} \vec{B}_2) \} \Gamma_0, \\ \vec{B}_0 = \mathfrak{p} J_0, \quad B_1 = -(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2), \quad \vec{B}_2 = -[\mathfrak{p}, \vec{J}_1 - \vec{J}_2]. \end{cases} \tag{21}$$

Die Integrale J_0, J_1, J_2 lassen sich nun auf das Integral B in (4. 15a) zurückführen, sofern man das dortige Z/a durch unser jetziges q ersetzt und dementsprechend schreibt:

$$B = \int e^{-qr + i(\vec{\varkappa} - \vec{k}, \mathfrak{r})} L_n(\varrho) \frac{d\tau}{r}. \tag{22}$$

Man bestätigt daraufhin leicht:

$$J_0 = -\frac{\partial B}{\partial q}, \quad \vec{J}_1 = \frac{i}{2} \alpha Z \operatorname{grad}_\varkappa B \tag{22a}$$

und nach einer partiellen Integration in (19a):

$$\begin{aligned} \vec{J}_2 &= i \frac{\beta}{2k} \left(q \operatorname{grad}_\varkappa - (\vec{\varkappa} - \vec{k}) \frac{\partial}{\partial q} \right) B \\ &= \frac{i}{2} \alpha Z \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \left(\operatorname{grad}_\varkappa - \frac{\vec{\varkappa} - \vec{k}}{q} \frac{\partial}{\partial q} \right) B. \end{aligned} \tag{22b}$$

Setzt man diese Werte (22a), (22b) in (21) ein, so ist das Matrix-Element A bekannt. Die dann noch erforderliche Reduktion auf den reinen Zahlenwert werden wir zusammen mit der Summation über die verschiedenen Spin-Möglichkeiten ausführen.

D. Übergang zur Dichte des Photostroms

Wir bilden jetzt die Dichte des gestörten Zustandes u, Gl. (8), nämlich $\bar{u}\gamma_4 u$, indem wir für X nach Gl. (10b) einsetzen $\sum\limits_{1,2} X_\lambda$ und entsprechend für das adjungierte $\bar{X}$ schreiben $\sum\limits_{1,2} \bar{X}_{\lambda'}$. Wir erhalten so zunächst eine Doppelsumme nach λ und λ', nämlich [vgl. auch (3)]:

$$\bar{u}\gamma_4 u = \left(\frac{e\,a}{2}\right)^2 \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \bar{X}_{\lambda'}\gamma_4 X_\lambda$$

oder, wenn wir fur X den Wert (16) und fur $\bar{X}$ den entsprechend umgeänderten Wert (Umstellung der γ-Faktoren, Vertauschung von $\vec{\gamma}$, i mit $-\vec{\gamma}$, $-i$) einsetzen

$$\bar{u}\gamma_4 u = \frac{C}{r^2} \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \bar{\Gamma}_{\lambda'} \bar{A}_{\lambda'}\gamma_4 A_\lambda \Gamma_\lambda, \tag{23}$$

$$C = \left(\frac{2\pi^2 e\,a}{k|\Pi(-n)|}\right)^2 e^{-\pi|n|} N^2. \tag{23a}$$

Wie schon nach Gl. (7a) bemerkt, sind mit A und $\bar{A}$ die ausreduzierten Zahlenwerte gemeint. Die Indizes λ und λ' bei A und $\bar{A}$ deuten an, daß diese von der Wahl des Γ-Faktors in der zugehorigen Eigenfunktion (14), also eben von λ und λ' abhängen. Außerdem hängen die A, $\bar{A}$ noch von dem Spin der Eigenfunktion (13) ab, der in ihrem Faktor Γ_0 steckt, so daß wir A und $\bar{A}$ eigentlich noch mit einem zweiten Index λ_0 versehen müßten. Dies braucht aber erst im Abschnitt E zu geschehen.

Wegen des Zahlenwert-Charakters der A, $\bar{A}$ zusammen mit der Bedeutung der Γ, $\bar{\Gamma}$ vereinfacht sich nun die Doppelsumme in (23) zu einer einfachen Summe, indem alle Glieder $\lambda' \neq \lambda$ wegen (IV. 5. 47) verschwinden. Diese ursprunglich fur den Γ-Faktor der ebenen Welle abgeleitete Beziehung uberträgt sich nämlich auf unsere Eigenfunktion (14), deren Γ-Faktor in (V. 8. 25) gerade durch ihre Angleichung an das Verhalten der ebenen Welle bestimmt wurde. Wir erhalten so statt (23)

$$\bar{u}\gamma_4 u = \frac{C}{r^2} \sum_\lambda \bar{A}_\lambda A_\lambda \Gamma_{\text{norm}}. \tag{24}$$

Hier ist unter Γ_{norm} der auf der rechten Seite von (IV. 5. 47) gemeinte Nullteiler verstanden

$$\Gamma_{\text{norm}} = \tfrac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12}). \tag{24a}$$

Für das Folgende ist es aber bequemer, nicht die Zahlenwerte, sondern die unreduzierten Ausdrücke zu betrachten. Wir gehen auf diese zurück, wenn wir in (24) ersetzen

$$\Gamma_{\text{norm}} \quad \text{durch} \quad \Gamma^2_{\text{norm}}$$

und

(25) $$\bar{A}_\lambda A_\lambda \Gamma^2_{\text{norm}} = A_\lambda \bar{A}_\lambda \Gamma^2_{\text{norm}} = A \bar{A}.$$

Statt (24) können wir daraufhin auch schreiben

(26) $$\bar{u}\gamma_4 u = \frac{C}{r^2}\sum_\lambda A\bar{A}.$$

Der Index λ, nach dem summiert wird, steckt in den Faktoren $\bar{\Gamma}_\lambda, \Gamma_\lambda$, welche nach (21) die unreduzierten Ausdrucke $A, \bar{A}$ multiplizieren.

E. Summation uber die Spins der beiden K-Elektronen

Die K-Schale, um deren Photoeffekt es sich handelt, ist (außer beim Wasserstoff) von zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt.

Gl. (26) gilt fur jedes der beiden K-Elektronen. Da ihre Beitrage zum Photostrom experimentell nicht zu trennen sind, uberlagern wir sie. Wir wissen aus Gl. (V. 8. 21), daß den beiden Spin-Richtungen $m = \pm\frac{1}{2}$ die beiden Werte von Γ_0 entsprechen.

(27) $$\Gamma_0 = \begin{Bmatrix}\gamma_{13}\\ 1\end{Bmatrix}\frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12}) = \begin{Bmatrix}\gamma_{13}\\ 1\end{Bmatrix}\Gamma_{\text{norm}}.$$

Wir unterscheiden diese beiden Werte durch den oberen Index $\lambda_0 = 1, 2$. Statt (26) betrachten wir daher weiterhin als Beitrag beider K-Elektronen zum Photostrom:

(28) $$\sum_{\lambda_0}^{1,2} \bar{u}\gamma_4 u = \frac{C}{r^2}\sum_\lambda\sum_{\lambda_0} A^{\lambda_0}\bar{A}^{\lambda_0}.$$

Hier laßt sich die Summation nach λ_0 unmittelbar ausfuhren. Schreiben wir statt (21) abkurzend

(29) $$A^{\lambda_0} = \bar{\Gamma}_\lambda p \Gamma_0^{\lambda_0}, \quad p = N N_0\{(\vec{\gamma}\,\vec{B}_0) + \gamma_4 B_1 + \gamma_4\tau(\vec{\gamma}\,\vec{B}_2)\},$$

also

(29a) $$\bar{A}^{\lambda_0} = \bar{\Gamma}_0^{\lambda_0}\bar{p}\Gamma_\lambda, \quad \bar{p} = N N_0\{-(\vec{\gamma}\,\vec{B}_0^*) + \gamma_4 B_1^* - (\vec{\gamma}\,\vec{B}_2^*)\tau\gamma_4\},$$

so wird

(30) $$\sum_{\lambda_0} A^{\lambda_0}\bar{A}^{\lambda_0} = \bar{\Gamma}_\lambda p \sum_{\lambda_0}\Gamma_0^{\lambda_0}\bar{\Gamma}_0^{\lambda_0}\cdot\bar{p}\Gamma_\lambda.$$

Es ist aber nach (27) wegen $\bar{\Gamma}_{\text{norm}} = \Gamma_{\text{norm}}$ und $\Gamma^2_{\text{norm}} = \Gamma_{\text{norm}}$

(31) $$\sum_{\lambda_0}\Gamma_0^{\lambda_0}\bar{\Gamma}_0^{\lambda_0} = \gamma_{13}\Gamma_{\text{norm}}\gamma_{31} + \Gamma_{\text{norm}}.$$

Weiter haben wir

$$\Gamma_{\text{norm}}\gamma_{31} = \tfrac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12})\gamma_{31} = \gamma_{31}\tfrac{1}{4}(1+\gamma_4)(1-i\gamma_{12}),$$

somit als Wert der rechten Seite von (31)

(31a) $$\tfrac{1}{4}(1+\gamma_4)(1-i\gamma_{12}) + \tfrac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12}) = \tfrac{1}{2}(1+\gamma_4).$$

Setzt man dies in (30) und (30) in (28) ein, so erhält man als Beitrag beider K-Elektronen den von Γ_0 freien Ausdruck

$$\sum_{\lambda_0} \bar{u}\,\gamma_4\,u = \frac{C}{2\,r^2} \sum_{\lambda} \bar{\Gamma}_\lambda\,p\,(1+\gamma_4)\,\bar{p}\,\Gamma_\lambda. \tag{32}$$

F. Summation uber den Spin des Endzustandes

Jetzt ist nur noch die Summe nach λ auszuführen. Wir schreiben:

$$\sum_{\lambda_0} \bar{u}\,\gamma_4\,u = \frac{C}{2\,r^2} \sum_{\lambda}, \quad \sum_{\lambda} = \sum_{\lambda} \bar{\Gamma}_\lambda\,P\,\Gamma_\lambda, \tag{33}$$

wo nach (32) und (29) gesetzt ist

$$P = p\,(1+\gamma_4)\,\bar{p}$$

$$= N^2 N_0^2 \{(\vec{\gamma}\,\vec{B}_0) + B_1 + \tau\,(\vec{\gamma}\,\vec{B}_2)\}\,(1+\gamma_4)\,\{-(\vec{\gamma}\,\vec{B}_0^*) + B_1^* - (\vec{\gamma}\,\vec{B}_2^*)\,\tau\}.$$

In dem letzten Ausdruck haben wir bereits die in p und $\bar{p}$ vorkommenden Faktoren γ_4 fortgelassen, weil sie in den dazwischenstehenden Faktor $1+\gamma_4$ aufgenommen werden können. Wir multiplizieren P mit Rücksicht auf die γ-Relationen aus, schreiben aber nur diejenigen Glieder hin, die mit $1, \gamma_4$ oder $\vec{\gamma}$ multipliziert sind:

$$P = N^2 N_0^2 \,(1\cdot P_1 + \gamma_4\,P_2 + (\vec{\gamma}\,\vec{P}_3) + \cdots) \tag{33a}$$

$$\left\{\begin{aligned} P_1 &= -(\vec{B}_0\,\vec{B}_0^*) + B_1\,B_1^* + (\vec{B}_2\,\vec{B}_2^*),\\ P_2 &= +(\vec{B}_0\,\vec{B}_0^*) + B_1\,B_1^* + (\vec{B}_2\,\vec{B}_2^*),\\ \vec{P}_3 &= [\vec{B}_0\,\vec{B}_2^*] - [\vec{B}_0^*\,\vec{B}_2] + \vec{B}_0\,B_1^* - \vec{B}_2^*\,B_1. \end{aligned}\right. \tag{33b}$$

Das Fortlassen der ubrigen Glieder in (33a) ist dadurch gerechtfertigt, daß nach Gl. (IV. 5. 50) alle ubrigen γ-Produkte bei der in (33) vorgeschriebenen Spin-Summation verschwinden. Nur die in (33a) hingeschriebenen Glieder liefern nach (IV. 5. 47, 48, 49) von Null verschiedene Beträge, nämlich sowohl für $\lambda = 1$ wie fur $\lambda = 2$ die folgenden[1]:

$$\bar{\Gamma}_\lambda\,\Gamma_\lambda = \frac{E_0}{\varepsilon}, \quad \bar{\Gamma}_\lambda\,\gamma_4\,\Gamma_\lambda = 1, \quad \bar{\Gamma}_\lambda\,\vec{\gamma}\,\Gamma_\lambda = -i\,\frac{\mathfrak{v}}{c} = -i\,\frac{\hbar\,c\,\vec{k}}{\varepsilon}. \tag{34}$$

Infolgedessen ergibt sich aus (33) und (33a):

$$\sum_{\lambda} = 2\,N^2 N_0^2 \left(\frac{E_0}{\varepsilon}\,P_1 + P_2 - \frac{i\,\hbar\,c}{\varepsilon}\,(\vec{k}\,\vec{P}_3)\right)$$

---

[1]) Den gemeinsamen Faktor Γ_{norm}, der nach den zitierten Gleichungen in Kap. IV rechter Hand in allen drei Gln. (34) hinzuzufügen wäre, können wir schon hier unterdrücken. Der dortige Nenner E war in (34) durch ε zu ersetzen.

oder, wenn man die P aus (33b) einsetzt:

$$(35)\quad \sum_\lambda = \frac{2N^2N_0^2}{\varepsilon}\{(\varepsilon - E_0)(\vec{B}_0\vec{B}_0^*) + (\varepsilon + E_0)(B_1 B_1^* + (\vec{B}_2\vec{B}_2^*))$$

$$- i\hbar c((\vec{k}[\vec{B}_0\vec{B}_2^*]) + (\vec{k}\vec{B}_0)B_1^* - \mathrm{Conj})\}$$

Dies gibt, in (33) eingesetzt, die endgültige Darstellung der photoelektrischen Dichte, eine Darstellung, die jetzt (abgesehen von dem unterdrückten Faktor Γ_{norm}, vgl. Anm. 1 von S. 490) von den γ-Einheiten befreit ist. Weiterhin handelt es sich nur noch um die Diskussion der so erhaltenen Darstellung.

G. Sonderung in einen „ringförmigen" und einen „birnenförmigen" Bestandteil

Nach (21) ist

$$(\vec{B}_0\vec{B}_0^*) = |J_0|^2, \quad B_1 B_1^* = |(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)|^2$$

und bei Benutzung einer bekannten Vektorformel[1])

$$(\vec{B}_2\vec{B}_2^*) = |\vec{J}_1 - \vec{J}_2|^2 - |(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 - \vec{J}_2)|^2,$$

ferner

$$(\vec{k}[\vec{B}_0\vec{B}_2^*]) = -(k\,\mathfrak{p})J_0(\mathfrak{p}, \vec{J}_1^* - \vec{J}_2^*) + J_0(k, \vec{J}_1^* - \vec{J}_2^*),$$

$$(\vec{k}\vec{B}_0)B_1^* = -(k\,\mathfrak{p})J_0(\mathfrak{p}, \vec{J}_1^* + \vec{J}_2^*).$$

Einsetzen in (35) ergibt

$$(36)\quad \sum_\lambda = 2N^2N_0^2[(\varepsilon - E_0)|J_0|^2 + (\varepsilon + E_0)\{|\vec{J}_1 - \vec{J}_2|^2 + |(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)|^2$$

$$- |(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 - \vec{J}_2)|^2\} - i\hbar c\{J_0(k, \vec{J}_1^* - \vec{J}_2^*) - 2(k\,\mathfrak{p})J_0(\mathfrak{p}, \vec{J}_1^*) - \mathrm{Conj}\}].$$

Der Ausdruck in der [ ] läßt sich sondern in einen nur von ϑ abhängigen „ringförmigen Bestandteil" $[\,]_R$ und einen auch von φ abhängigen „birnenförmigen Bestandteil" $[\,]_B$, dessen Gestalt durch den uns geläufigen Ausdruck $(\mathfrak{p}\,k)^2 = k^2\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$ bestimmt wird. Und zwar haben wir nach (36):

$$[\,]_R = (\varepsilon - E_0)|J_0|^2 + (\varepsilon + E_0)|\vec{J}_1 - \vec{J}_2|^2$$

$$- i\hbar c\{J_0(k, \vec{J}_1^* - \vec{J}_2^*) - J_0^*(k, \vec{J}_1 - \vec{J}_2)\}.$$

[1]) $([\mathfrak{A}\mathfrak{B}][\mathfrak{C}\mathfrak{D}]) = (\mathfrak{A}\mathfrak{C})(\mathfrak{B}\mathfrak{D}) - (\mathfrak{B}\mathfrak{C})(\mathfrak{A}\mathfrak{D})$; man setze für ihre Anwendung im Text $\mathfrak{A} = \mathfrak{B} = \mathfrak{p}$, $\mathfrak{C} = \mathfrak{D}^* = \vec{J}_1 - \vec{J}_2$.

Dies läßt sich als Quadrat schreiben, wenn man den Energiesatz berücksichtigt in der Form:

$$\hbar^2 k^2 c^2 = (\varepsilon - E_0)(\varepsilon + E_0).$$

Es erweist sich dann nämlich mit der vorigen die folgende Gleichung Glied für Glied als identisch

$$(37) \qquad [\,]_K = \frac{\hbar^2 c^2}{\varepsilon + E_0} |\vec{K}_1|^2, \quad \vec{K}_1 = \vec{k} J_0 + i \frac{\varepsilon + E_0}{\hbar c} (\vec{J}_1 - \vec{J}_2).$$

Andererseits haben wir nach (36)

$$[\,]_B = (\varepsilon + E_0) \{|(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)|^2 - |(\mathfrak{p}, \vec{J}_1 - \vec{J}_2)|^2\}$$
$$+ 2 i \hbar c (\vec{k}\,\mathfrak{p}) \{J_0 (\mathfrak{p}, J_1^*) + J_0^* (\mathfrak{p}, J_1)\}$$

und dies zieht sich nach einfacher Umrechnung zusammen zu

$$(38) \qquad [\,]_B = 2 \{K_2 (\mathfrak{p}, J_1^*) + \mathrm{Conj}\}$$
$$K_2 = (\varepsilon + E_0)(\mathfrak{p}\,\vec{J}_2) + i \hbar c (\vec{k}\,\mathfrak{p}) J_0.$$

Wir wissen, daß im nicht-relativistischen Grenzfalle $\beta \lessapprox 1$ der ringförmige Bestandteil (37) fortfallen und der birnenförmige (38) sich auf die aus § 4 bekannte Form reduzieren muß. Anders im relativistischen Grenzfalle $\beta \sim 1$, wo beide Bestandteile, wie sich zeigen wird, von gleicher Größenordnung sind.

H. Grenzfall sehr harter Strahlen $\beta \sim 1$

Während wir jetzt beliebige Potenzen von β beizubehalten haben, ist es folgerichtig, nunmehr $|n|$ als kleine Größe zu behandeln. Nach (14a) gilt nämlich

$$|n| = \frac{\alpha Z}{\beta} \sim \alpha Z.$$

Würden wir also in den Ausdrücken für K_1 und K_2 Terme mit dem Faktor $|n|^2$ beibehalten, so hieße dies, daß wir Glieder mit $(\alpha Z)^2$ mitnehmen würden, für welche unsere Näherung nicht mehr zuständig ist.

Wir benutzen die Werte der J aus (22a), (22b) und den Wert von B[1]) aus (4. 17a):

$$(39) \qquad B = 4\pi \frac{a^n}{(a+b)^{n+1}} \quad \begin{cases} a = (q - ik)^2 + \varkappa^2 \\ a + b = q^2 + (\vec{\varkappa} - \vec{k})^2 \\ \text{mit } q = \dfrac{\varepsilon_0 \alpha Z}{\hbar c}, \ \text{Gl. (13)} \end{cases}$$

---

[1]) Der Wechsel in der Bezeichnung, nämlich a statt des früheren c in (4. 17a), ist geboten, weil c im folgenden für die Lichtgeschwindigkeit gebraucht wird.

und berechnen daraus leicht mit Rücksicht auf $(\mathfrak{p}\,\vec{\varkappa}) = 0$:

$$(39a)\quad (\mathfrak{p}\,\vec{J}_1) = i\,\alpha Z\,(\mathfrak{p}\,k)\,\frac{n+1}{a+b}\,B,$$

$$(39b)\quad (\mathfrak{p}\,\vec{J}_2) = i\,\alpha Z\,(\mathfrak{p}\,k)\,\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\,\frac{n}{a}\left(1-\frac{ik}{q}\right)B,$$

$$(39c)\quad \hbar c J_0 = -2\,\alpha Z\,\varepsilon_0\left(\frac{n}{a}\left(1-\frac{ik}{q}\right)-\frac{n+1}{a+b}\right)B,$$

$$(40)\quad K_2 = 2\,i\,\alpha Z\,(\mathfrak{p}\,k)\,\varepsilon_0\left[\left\{\frac{\varepsilon+E_0}{2\,\varepsilon}-1\right\}\frac{n}{a}\left(1-\frac{ik}{q}\right)+\frac{n+1}{a+b}\right]B.$$

Soweit haben wir allgemein gerechnet. Wir können aber, ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit, bei unserem Grade der Näherung (Vernachlässigung von $(\alpha Z)^2$) ε_0 durch E_0 ersetzen, weil nach der Feinstruktur-Formel $\varepsilon_0 = E_0\,(1-\alpha^2 Z^2)^{1/2}$ ist. Ferner können wir streichen

$$(41)\qquad n \text{ gegen } 1 \text{ und } 1 \text{ gegen } \frac{ik}{q} = \frac{1}{n\sqrt{1-\beta^2}},$$

wobei entsteht

$$(42)\qquad K_2 = 2\,i\,\alpha Z\,(\mathfrak{p}\,k)\,E_0\left[\frac{1-\sqrt{1-\beta^2}}{2\sqrt{1-\beta^2}}\,\frac{1}{a}+\frac{1}{a+b}\right]B.$$

Hier haben wir noch a und $a+b$ aus (39) einzusetzen. Dabei berücksichtigen wir, daß nach (41) gilt $k \gg q$, so daß wir setzen können:

$$(42a)\qquad a = \varkappa^2 - k^2,$$

ferner bei Berücksichtigung des Einsteinschen Gesetzes

$$(42b)\quad \begin{cases} a+b = (\varkappa^2+k^2)\,(1-\beta\cos\vartheta)\,; \\ \varkappa^2 - k^2 = \dfrac{2\,E_0\,(E_0-\varepsilon)}{\hbar^2 c^2}, \qquad \varkappa^2 + k^2 = \dfrac{2\,\varepsilon\,(\varepsilon - E_0)}{\hbar^2 c^2}. \end{cases}$$

Daher nach (42), wenn wir noch ε durch E_0 und β ausdrücken:

$$(43)\quad K_2 = i\,\alpha Z\,(\mathfrak{p}\,k)\,\frac{\hbar^2 c^2}{E_0}\left(-\frac{1}{2}+\frac{1-\beta^2}{1-\sqrt{1-\beta^2}}\,\frac{1}{1-\beta\cos\vartheta}\right)B.$$

Für $(\mathfrak{p}\,\vec{J}_1^*)$ erhalten wir aus (39a) bei entsprechender Rechnung

$$(44)\quad (\mathfrak{p}\,J_1^*) = -\,i\,\alpha Z\,(\mathfrak{p}\,k)\,\frac{\hbar^2 c^2}{2E_0^2}\,\frac{1-\beta^2}{1-\sqrt{1-\beta^2}}\,\frac{B^*}{1-\beta\cos\vartheta}.$$

Daher nach (38)

$$(45)\quad [\,]_B = 2\,\alpha^2 Z^2\,(\mathfrak{p}\,k)^2\,\frac{\hbar^4 c^4}{E_0^3}\,\frac{(1-\beta^2)^2}{(1-\sqrt{1-\beta^2})^2}$$
$$\cdot\left(-\frac{1}{2}\,\frac{1-\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta^2}+\frac{1}{1-\beta\cos\vartheta}\right)\frac{B\,B^*}{1-\beta\cos\vartheta}.$$

Entnimmt man noch den Wert von $B B^*$ aus (39), so wird schließlich

$$(46)\quad [\,]_B = 8\pi^2\alpha^2 Z^2\beta^2 \frac{\hbar^6 c^6}{E_0^6}\frac{(1-\beta^2)^3}{(1-\sqrt{1-\beta^2})^4}$$
$$\left(-\frac{1}{2}\frac{1-\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta^2}+\frac{1}{1-\beta\cos\vartheta}\right)\frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}$$

Durch ähnliche Rechnungen findet man aus (37):

$$(47)\qquad [\,]_R = 2\pi^2\alpha^2 Z^2\beta^2 \frac{\hbar^6 c^6}{E_0^6}\frac{(1-\beta^2)^{3/2}}{(1-\sqrt{1-\beta^2})^2}\frac{\sin^2\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}.$$

Da hier der Winkel φ nicht vorkommt, nannten wir diesen Bestandteil „ringförmig".

Als Summe von (46) und (47) ergibt sich, wenn wir den Faktor vor der Klammer in (46) mit F bezeichnen:

$$(48)\quad [\,]_R + [\,]_B = \frac{F}{4}\frac{(1-\sqrt{1-\beta^2})^2}{(1-\beta^2)^{3/2}}\frac{\sin^2\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}$$
$$-\frac{F}{2}\frac{1-\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta^2}\frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}+F\frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta)^4}.$$

Das letzte Glied ist die uns wohlbekannte nicht-relativistische K-Emission, die beiden ersten Glieder stellen relativistische Effekte dar, die um so stärker betont sind, je weniger β von 1 verschieden ist, vgl. die Nenner $(1-\beta^2)^{3/2}$ und $1-\beta^2$; ihre Voreilung ist geringer als die des nicht-relativistischen Gliedes (dritte Potenz des Nenners $1-\beta\cos\vartheta$, statt der vierten). Alle drei Glieder sind erstmalig von Sauter[1]) auf etwas anderem Wege gefunden worden. Von Interesse ist dabei die folgende Feststellung: Der Nenner $(1-\beta\cos\vartheta)^4$ im letzten Glied von (48) ist **relativistisch streng**, sofern β aus der Spannung nach der **relativistischen Mechanik** berechnet wird, also genauer als die früher gefundene Form $(1-\beta\cos\vartheta+\gamma)^4$, die sich bei **nicht-relativistischer Definition von** β in (4.20a) ergab. Es wurde schon dort bemerkt, daß das kleine Korrektionsglied γ bei unrelativistischer Rechnung nicht garantiert werden konnte. Jetzt zeigt sich, daß es in Strenge verschwindet. Dies konnte bei der Diskussion der Beobachtungen von Lutze, vgl. S. 438, bestätigt werden.

[1]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **11**, 454 (1931), Gl. (30); vgl. auch die vorangehende Arbeit, ebenda **9**, 217 (1931).

7. Kapitel

Das kontinuierliche Röntgen-Spektrum

§ 1

Historische Einleitung und Übersicht

Die ersten theoretischen Vorstellungen über den Ursprung der Röntgenstrahlen (Stokes, Wiechert) betrafen den durch den Aufprall der Kathoden-Strahlen erzwungenen Anteil der Strahlung (das „weiße Röntgenlicht", vgl. Bd. I, S. 31). Verfasser schlug dafür den (von Röntgen selbst gebilligten) Namen Bremsstrahlung vor. Ihre Härte wächst mit der an der Röhre liegenden Spannung und ist von der atomaren Zusammensetzung der Antikathode unabhängig. Für die Röntgentechnik ist diese Bremsstrahlung der maßgebende Bestandteil des Strahlungs-Gemisches.

Der selektive Anteil des Röntgenlichtes, der den freien Atomschwingungen entspricht, wurde erst 1906 von Barkla entdeckt. Die Härte dieses Anteils ist im Prinzip von der Spannung unabhängig (wird von dieser nur sekundär durch Verschiebung der Anregungs-Grenzen beeinflußt).

Seit der Laueschen Entdeckung weiß man, daß der erste Anteil ein kontinuierliches Spektrum von Frequenzen besitzt, der zweite ein diskretes. Das kontinuierliche Spektrum hat eine kurzwellige Grenze (Duane und Hunt, D. L. Webster), gegeben durch die Quantengleichung

(1) $$h\,\nu_{\max} = e\,V \quad (V = \text{Röhrenspannung}).$$

Die klassische Brems-Vorstellung konnte von diesem fundamentalen Zusammenhang natürlich keine Rechenschaft geben. Dagegen machte sie eine Besonderheit in der räumlichen Ausbreitung der Bremsstrahlung wenigstens qualitativ verständlich: Die Voreilung des Maximums der Ausstrahlung, zuerst beobachtet von Bassler[1]) (bei Röntgen ausgeführte Dissertation, München 1908) und J. Stark[2]) 1909. In Bd. I, S. 35, Fig. 11, haben wir die Erscheinung nach neueren Versuchen von Kulenkampff[3]) dargestellt,

[1]) Ann. d. Phys. **28**, 808 (1909).

[2]) Physik. Zeitschr. **10**, 902 (1909). Ebenda die theoretische Erklärung der Voreilung durch den Verf., S. 969, und anschließende Diskussion Stark-Sommerfeld.

[3]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **57**, 597 (1928). Zusammenfassende Darstellung im Handb. d. Phys., Bd. 23/2, 2. Aufl. (1933).

ausgeführt mit extrem dünnen Filmen als Antikathode (die älteren Versuche waren mit Voll-Antikathoden gemacht und daher durch Sekundär-Prozesse beeinträchtigt). Jene Figur ähnelt unserer jetzigen Fig. 26 beim Photo-Effekt trotz des entgegengesetzten Charakters der Strahlung in beiden Fällen: Beim Photo-Effekt geschieht die Anregung durch elektromagnetische Strahlung, die angeregte Strahlung besteht aus Elektronen, beim kontinuierlichen Röntgenspektrum ist es umgekehrt.

In der provisorischen Theorie des Verfassers (vgl. Anm. 2, S. 495) blieb ein Parameter unbestimmt, der „Bremsweg“ l, der als subatomare Länge gedacht war und in Richtung des einfallenden Kathodenstrahles liegen sollte. Äquivalent mit dem Bremswege l ist die „Bremsdauer“ $\tau = l/\bar{v}$, $\bar{v}$ = Zeitmittel der Geschwindigkeit des einfallenden Kathodenstrahles auf dem Bremswege. Verfasser versuchte diese Größe durch ein besonderes, ad hoc ersonnenes P o s t u l a t zu bestimmen, dem er ursprünglich die Form gab (E gleich Anfangs-Energie des Elektrons):

$$E\,\tau = h \tag{2}$$

oder auch (E_{kin} gleich der während der Bremsung abnehmenden kinetischen Energie des Elektrons)

$$\int_0^\tau E_{\text{kin}}\,dt = h. \tag{2a}$$

Man kann dazu bemerken, daß (2a) ein Vorläufer des späteren Phasen-Integrals

$$\oint p\,dq = h \tag{2b}$$

war, nämlich die im relativistischen Sinne genommene vierte Komponente desselben.

Freilich konnte dieses Postulat noch nicht den fundamentalen Satz (1) von der (damals noch unbekannten) kurzwelligen Grenze des Spektrums erklären. Aber es gab in einfacher Weise Rechenschaft von zwei anderen Erfahrungs-Tatsachen, nämlich a) der Proportionalität der Röntgen-Intensität mit dem Quadrate der Röhren-Spannung, und b) von dem kleinen Wirkungsgrad beim Umsatz Kathodenstrahl-Energie → Röntgen-Energie.

a) Aus der klassischen Ausstrahlungs-Formel

$$S = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\,\dot{v}^2 \tag{3}$$

folgt für die im ganzen Bremsprozeß von $t = 0$ bis $t = \tau$ ausgestrahlte Energie E_r, wenn man $\dot{v}$ konstant, also gleich $-v/\tau$ setzt, unter v die Anfangs-Geschwindigkeit des Elektrons verstanden,

$$E_r = \int_0^\tau S\,dt = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{v^2}{\tau}. \tag{3a}$$

Wegen (2) und wegen der Bedeutung von $E = \frac{m}{2} v^2$ kann man hierfür schreiben

$$E_r = \frac{4}{3}\frac{e^2}{m c^3}\frac{E^2}{h}. \tag{3b}$$

Man hat also in der Tat Proportionalität mit E^2, also auch mit V^2 [V = Röhrenspannung wie in (1)].

b) Gleichzeitig folgt aus (3b):

$$\frac{E_r}{E} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{h c}\frac{v^2}{c^2} = \frac{\alpha}{3\pi}\beta^2,$$

also z. B. mit $\beta = \frac{1}{3}$ (entsprechend $V = 30$ k V):

$$\frac{E_r}{E} = \frac{1}{3\pi}\frac{1}{137}\frac{1}{9} \sim 10^{-4}. \tag{3c}$$

Dies ist der zuerst von W. Wien[1]) gemessene, uberraschend kleine Wirkungsgrad des Umsatzes Kathoden- in Röntgenstrahlen.

Als Verfasser diese Ansätze auf dem ersten Solvay-Kongreß (1911) vortrug, machte Einstein dazu eine interessante Bemerkung: Er schlug als Alternative vor, das Quantenmäßige in die Strahlung zu verlegen und den Bremsprozeß unbestimmt zu lassen [während bei der vorstehenden Rechnung umgekehrt das Quantenmäßige in den Atomprozeß gelegt war, Gl. (2), und die Strahlung klassisch gelassen war, Gl. (3)]. Man kann z. B. mit Einstein den Bremsprozeß als plötzlich annehmen, also das nebenstehende Bild benutzen. Dasselbe liefert, in einem beliebigen Zeitintervall T nach Fourier entwickelt:

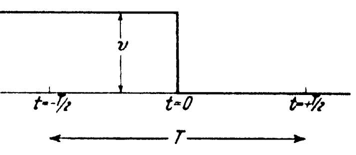


Fig. 29. Fourier-Entwicklung eines plötzlichen Brems-Prozesses nach Einstein.

$$v(t) = \frac{v}{2} - \frac{2v}{\pi}\sum_{n=1,3,5,\ldots}\frac{1}{n}\sin\frac{2\pi n t}{T}. \tag{4}$$

Daraus folgt durch Differentiation nach t eine offenbar divergente Reihe. Einstein schneidet sie zum Zwecke der Strahlungs-Berechnung bei einem gewissen Gliede $n = N$ ab und schreibt

$$\dot{v}(t) = -\frac{4v}{T}\sum_{n=1,3,\ldots N}\cos\frac{2\pi n t}{T}, \tag{4a}$$

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. 18, 911 (1905); Beattie, Proc. Roy. Soc. 89, 314 (1913); vgl. auch O. W. Richardson, Zeeman-Festschrift, S. 80, Haag 1935.

indem er annimmt, daß die höheren Glieder $n > N$ nichts zur Strahlung beitragen.

Die Grenze N wird nun folgendermaßen bestimmt: Ersichtlich ist die Schwingungszahl ν des einzelnen Fourier-Gliedes gegeben durch

$$\nu = \frac{n}{T}. \tag{4b}$$

Die maximale Schwingungszahl, die bei der Anfangs-Energie E zur Verfügung steht, sei bestimmt durch das Quanten-Postulat

$$E = h\,\nu_{\max}. \tag{4c}$$

Diesem $\nu_{\max}$ entspricht nach (4b) ein $n_{\max}$, welches eben die fragliche Grenze N liefert, nämlich

$$N = \frac{E}{h}\,T. \tag{4d}$$

Nun gehört nach (3) zum einzelnen Gliede der Fourier-Entwicklung (4a) die Ausstrahlung

$$S = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{16\,v^2}{T^2}\int_{T/2}^{+T/2}\cos^2\frac{2\pi n t}{T}\,dt = \frac{16}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{v^2}{T};$$

[die beim Quadrieren von (4a) entstehenden Produkt-Glieder geben keine Ausstrahlung]. Die Gesamt-Ausstrahlung E_r wird daher mit Rücksicht auf (4d) und den Zusammenhang von v^2 mit E:

$$E_r = N\,S = \frac{16}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{v^2 E}{h} = \frac{32}{3}\frac{e^2}{m\,c^3}\frac{E^2}{h}. \tag{4e}$$

Dies stimmt (von dem unwesentlichen Zahlenfaktor abgesehen) mit (3b) überein. Gleichzeitig folgt dann auch fur den Wirkungsgrad E_r/E die oben unter (3c) angegebene Größenordnung.

Wir haben diese etwas kuhne Einsteinsche Methode des Abschneidens hier angeführt, weil sie das erste Beispiel ist fur ein Verfahren, welches seitdem — in Ermangelung von etwas Besserem — immer dann angewendet wird, wenn man auf divergente Ausdrücke gefuhrt wird (insbesondere in der Diracschen Theorie der negativen Energie-Niveaus, vgl. Kap. IV, S. 313 (von Pauli gelegentlich etwas abschätzig als „Subtraktions-Physik" bezeichnet). —

Da es sich bei den Problemen des Brems-Spektrums durchweg um Intensitätsfragen handelt, war ihre systematische Behandlung erst möglich auf Grund des Korrespondenz-Prinzips, oder strenggenommen erst auf Grund der Wellenmechanik. Eine erfolgreiche korrespondenzmäßige Be-

handlung gab Kramers[1]); seine für die Astrophysik wichtigen Resultate werden in § 8 besprochen werden. Die wellenmechanische Behandlung wurde von verschiedenen Seiten in Angriff genommen[2]). Oppenheimer erkannte, daß die parabolischen Koordinaten dem Problem besonders angepaßt sind, und operierte mit dem vollständigen System der in diesen Koordinaten separierten Wasserstoff-Eigenfunktionen. Eine einfachere Darstellung erzielte Verfasser durch Benutzung von (ebenfalls mit den parabolischen Koordinaten zusammenhängenden) Eigenfunktionen, die uns schon beim Photoeffekt nützlich waren. Bevor wir aber die mit diesen Eigenfunktionen zu erhaltenden Resultate besprechen, wollen wir die Methodik der Wellenmechanik in dem vorliegenden Falle schildern und mit der klassisch-korrespondenzmäßigen vergleichen.

Wellenmechanisch wird der Anfangszustand des Systems dargestellt durch eine aus dem Unendlichen kommende, unendlich ausgebreitete ebene Welle, die an dem Coulomb-Felde des Kerns gestreut wird. Die Frage, ob das Atom von dem Elektron zentral oder peripher getroffen wird, tritt gar nicht auf. Alle individuellen Möglichkeiten des Zusammenstoßes werden in einem einheitlichen Wellenbild zusammengefaßt.

Ebenso wird der Endzustand, in dem das Elektron mit verringerter Geschwindigkeit das Atom verläßt, durch eine ebene Welle beschrieben, ebenfalls gebeugt am Atomkern. Die Fortschreitungsrichtung der Welle, d. i. die Richtung des austretenden Elektrons, bleibt unbestimmt; jede Richtung ist a priori gleich wahrscheinlich mit jeder anderen.

Um nun die Intensität der Ausstrahlung beim Übergang aus dem Anfangs- in den Endzustand zu berechnen, hat man nur die zugehörigen Wellenfunktionen nach dem Formalismus des Matrix-Elementes zu kombinieren. Über die Art des Überganges braucht dabei nichts vorausgesetzt zu werden, ebensowenig wie in der Theorie der Linienspektren der Übergang aus dem Anfangs- in den Endzustand spezifiziert zu werden braucht.

Der Unterschied dieser wellenmechanischen Methode gegenüber der klassisch-korrespondenzmäßigen springt in die Augen: Bei letzterer haben wir eine Ausstrahlung, die aus der jeweils herrschenden Geschwindigkeitsänderung längs der klassischen Bahn (einer Hyperbel) kausal bestimmt ist, bei ersterer dagegen genügt die Gegenüberstellung von Anfangs- und Endzustand, wobei der Ursprung der Strahlung im Dunkeln bleibt. Man beachte insbesondere auch folgendes: Im Matrixelement wird über den ganzen

[1]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836 (1923).

[2]) J. R. Oppenheimer, Zeitschr. f. Phys. **55**, 725 (1929); Y. Sugiura, Phys. Rev. **34**, 858 (1929); J. A. Gaunt, Proc. Roy. Soc. **126**, 654 (1930); A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **11**, 257 (1931).

Raum integriert. Wir haben also die Wellenfunktion des einfallenden Elektrons nicht nur vor dem Atom in Rechnung zu setzen, sondern auch hinter dem Atom, wohin es nach unserer physikalischen Anschauung gar nicht gelangt. Andrerseits haben wir die Wellenfunktion des austretenden Elektrons nicht nur hinter dem Atom, d. h. nach seinem Austritt, zu benutzen, sondern auch vor dem Atom, wo es anschaulich gar nicht vorhanden ist. Die wellenmechanische Methode ist also, im Gegensatz zur klassischen, von einer modellmäßigen Wiedergabe des physikalischen Prozesses weit entfernt.

Wir werden in § 2 das Matrixelement auf einem neuen Wege berechnen, der kürzer und weniger künstlich ist als der vom Verfasser l. c. früher eingeschlagene. Die so erhaltenen einfachen, geschlossenen Formeln beschreiben den Elementar-Prozeß, bei dem das Elektron in einer vorgegebenen Richtung $\alpha\beta$ bei vorgegebener Geschwindigkeits-Minderung austritt und das ausgestrahlte Lichtquant in einer vorgegebenen Richtung $\vartheta\ \varphi$ beobachtet wird. Durch Integration über alle Richtungen $\alpha\beta$ wird in § 3 das kontinuierliche Röntgen-Spektrum, seine Intensität und Polarisation abgeleitet. Diese Integration wird hier nicht exakt, sondern nur angenähert bei hinreichender Härte der einfallenden Kathodenstrahlung ausgeführt werden, wobei andrerseits der nicht-relativistische Charakter unserer Rechnung der Härte nach oben hin eine Schranke setzt. Als Ergänzung wird in § 4 gezeigt, daß der „gesamte Strahlungsverlust", d. h. die über alle Austrittsrichtungen $\alpha\beta$ integrierte Quadratsumme aller drei Komponenten des Matrix-Elementes einer exakten Berechnung zugänglich ist. In § 5 wird der Elementar-Prozeß im umgekehrten Sinne integriert, nämlich bei vorgegebenem $\alpha\beta$ über alle Ausstrahlungs-Richtungen $\vartheta\ \varphi$, wobei sich die Häufigkeits-Verteilung der austretenden Elektronen als Funktion der Winkel $\alpha\beta$ ergibt.

Die Methode der Matrix-Elemente ist aber nur eine erste Stufe der Näherung. Sie muß ergänzt werden durch die Methode des Vektor-Potentials, die es gestattet, für höhere Geschwindigkeiten des einfallenden Elektrons die „Retardierung" einzuführen, also, vgl. S. 65, neben der Dipol- auch die Gesamtheit der Multipol-Strahlungen zu berücksichtigen. Die so vervollständigte Berechnung der Strahlung geschieht in § 6 auf demselben Wege wie die Berechnung des Matrix-Elementes in § 2; sie führt im allgemeinen zu etwas umständlichen Ausdrücken. Wenn wir uns aber wieder auf harte einfallende Kathodenstrahlen und insbesondere auf die Grenze des kontinuierlichen Röntgen-Spektrums beschränken, so gelangen wir zu einer übersichtlichen Darstellung des Strahlungsfeldes. Wir benötigen diese zur theoretischen Diskussion der oben genannten Voreilung und zum

Vergleich mit den diesbezüglichen experimentellen Ergebnissen von Kulenkampff, l. c.

Aber auch diese Methode ist nur eine Stufe der Näherung; die endgültige Methode für harte Strahlen wird erst durch die Diracsche Theorie geliefert, die aber im allgemeinen zu recht umständlichen Formeln führt. Wir beschränken uns daher auf den Grenzfall extrem großer Geschwindigkeiten, sowohl des primären als des sekundären Elektrons (Bornsche Näherung). Wir werden hier die Resultate von Sauter[1]) und von Bethe-Heitler[2]) auf einem neuen Wege wiederfinden, Resultate, die für die Theorie der kosmischen Strahlung von entscheidender Bedeutung sind.

Die umgekehrte Näherung, nämlich fur langsame Partikeln und weiche Röntgenstrahlen, wird in § 8 durchgeführt werden; hier wird auch, im Anschluß an Scherzer[3]), die interessante Frage behandelt, weshalb man noch nie merkliche Röntgenstrahlen bei der Bremsung von Protonen gefunden hat.

Alle unsere Rechnungen sind insofern stark schematisiert, als sie die Elektronen-Hulle unberucksichtigt lassen und nur mit dem nackten Kern operieren. Fur kleine Geschwindigkeiten der einfallenden Elektronen ist das zweifellos unzulässig. Auch bei großen Geschwindigkeiten derselben konnen daraus Fehler an der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums entstehen. Denn hier ist die Geschwindigkeit des austretenden Elektrons definitionsgemäß Null. Infolgedessen sollte hier eine Abschirmung durch die Elektronenhulle in den Eigenfunktionen des gebremsten Elektrons in Rechnung gesetzt werden. Dies geschieht in einer Arbeit von Brunner[4]) mit dem Ziele, gewisse von Du Mond gefundene Buckel in dem Verlauf des kontinuierlichen Spektrums zu erklären.

§ 2

Die Matrix-Elemente des Elementar-Prozesses

Geschwindigkeit und Wellenzahl des Elektrons im Anfangszustande seien v_1 und k_1, im Endzustande v_2 und k_2. Die Anfangsrichtung sei die x-Achse, die Richtung im Endzustande sei durch α, β gegeben, α gegen die x-Achse, β um die x-Achse gemessen:

$$(1) \quad \begin{cases} k_1 = \frac{m\,v_1}{\hbar}, & \vec{k}_1 = (1,\, 0,\, 0)\, k_1, \\ k_2 = \frac{m\,v_2}{\hbar}, & \vec{k}_2 = (\cos\alpha, \quad \sin\alpha\cos\beta, \quad \sin\alpha\sin\beta)\, k_2. \end{cases}$$

[1]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **20**, 404 (1934).
[2]) H. Bethe und W. Heitler, Proc. Roy. Soc. **146**, 83 (1934).
[3]) O. Scherzer, Münchener Dissertation; Ann. d. Phys. **13**, 137 (1932).
[4]) E. Brunner, Phys. Rev. **53**, 451 (1938).

Dabei gilt

$$v_2 < v_1, \quad k_2 < k_1.$$

Die bei diesem Bremsprozeß ausgestrahlte Energie und Wellenzahl ist

$$(2)\qquad \begin{cases} h\nu = \dfrac{m}{2}(v_1^2 - v_2^2) = \dfrac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_2^2), \\[2ex] \varkappa = \dfrac{2\pi\nu}{c} = \dfrac{h}{2mc}(k_1^2 - k_2^2). \end{cases}$$

Die Spannung V an der Röhre ist durch

$$(3)\qquad eV = \frac{m}{2}v_1^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k_1^2$$

gegeben.

Wir rechnen mit Wasserstoff-Eigenfunktionen, indem wir das Atom als nackten Kern ansehen. Wir können dann als Wellenfunktion des einfallenden Elektrons Gl. (VI. 4. 2), als Wellenfunktion des austretenden Elektrons (vgl. die Begrundung auf S. 457) Gl. (VI. 4. 3) benutzen, also:

$$(4)\qquad \begin{cases} \psi_1 = e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})} L_{n_1}(\varrho_1), \quad \varrho_1 = i(k_1 r - (\vec{k}_1 \mathfrak{r})), \\ \psi_2 = e^{i(\vec{k}_2 \mathfrak{r})} L_{-n_2}(-\varrho_2), \quad \varrho_2 = i(k_2 r + (\vec{k}_2 \mathfrak{r})). \end{cases}$$

$$(5)\qquad \psi_2^* = e^{-i(\vec{k}_2 \mathfrak{r})} L_{n_2}(\varrho_2).$$

$$(6)\qquad n_1 = \frac{Z}{i k_1 a} = \frac{\alpha Z}{i\beta_1}, \quad n_2 = \frac{Z}{i k_2 a} = \frac{\alpha Z}{i\beta_2}, \quad a = \frac{\hbar^2}{m e^2}.$$

ψ_1 und ψ_2^* genugen den Schrodinger-Gleichungen:

$$(6\text{a})\qquad \left.\begin{aligned} \Delta\psi_1 + k_1^2\psi_1 - \frac{2m}{\hbar^2}U\psi_1 &= 0 \\ \Delta\psi_2^* + k_2^2\psi_2^* - \frac{2m}{\hbar^2}U\psi_2^* &= 0 \end{aligned}\right\} U = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Hier haben wir die potentielle Energie im Felde des Kerns U genannt, da wir den Buchstaben V bereits fur die Spannung an der Röhre Gl. (3) verbraucht haben.

Es handle sich in diesem Paragraphen um nicht zu harte Strahlung, wir können dann von der „Retardierung“ absehen (Fall A von S. 61) und uns der Methode der Matrix-Elemente bedienen, wobei uns allerdings der interessante Effekt der Voreilung verlorengehen wird. Das Matrixelement des Überganges $1 \to 2$ wird dargestellt durch

$$(7)\qquad \vec{M} = \int \psi_1 \mathfrak{r} \psi_2^* d\tau$$

vermehrt um den dazu konjugierten Ausdruck.

Wir beschäftigen uns zuerst mit einem etwas einfacheren Integral, auf das wir nachher die Berechnung unseres Matrix-Elementes (7) zurückführen werden, nämlich mit

$$X = \int \psi_1 \psi_2^* \frac{d\tau}{r}, \tag{8}$$

wofur wir wegen (4) und (5) schreiben:

$$X = \int e^{i(\vec{q}\,\mathfrak{r})} L_{n_1}(\varrho_1) L_{n_2}(\varrho_2) \frac{d\tau}{r}, \quad \vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2. \tag{8a}$$

Die hier benutzte Abkürzung q haben wir nicht nur der kurzeren Schreibweise wegen, sondern vor allem aus einem später [bei Gl. (21 a)] ersichtlichen Grunde eingefuhrt. Fur die Funktionen L benutzen wir die Darstellung (VI. 4. 15b) und ersetzen die darin vorkommende Integrationsvariable x das eine Mal durch $u + 1$ (in L_{n_2}), das andere Mal durch $v + 1$ (in L_{n_1}). Dadurch erhalten wir:

$$X = \frac{1}{2\pi i}\oint u^{-n_2-1}(u+1)^{n_2}\,du \, \frac{1}{2\pi i}\oint v^{-n_1-1}(v+1)^{n_1}\,dv \int_0^\infty e^{-K_0 r}\,r\,dr \int e^{i(\vec{K}\,\mathfrak{r})}\,d\omega \tag{9}$$

mit den Abkurzungen

$$K_0 = i\{k_1 v + k_2 u\}, \quad \vec{K} = \vec{k}_1 v - \vec{k}_2 u + \vec{q}. \tag{10}$$

Das Integral uber den Winkelraum $d\omega$ hat genau dieselbe Form wie das Integral Ω in (VI. 4. 16a) und liefert daher den Wert (VI. 4. 16c). Auch die Integration nach r läßt sich nun genau so wie in (VI. 4. 16e) ausfuhren:

$$\int_0^\infty e^{-K_0 r}\,r\,dr \int e^{iKr\cos\theta}\,d\omega = \frac{4\pi}{K_0^2 + K^2} \tag{11}$$

Nach (10) ist (die Quadrate von u und v heben sich erfreulicherweise heraus)

$$K_0^2 + K^2 = q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_2)\,u + 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)\,v - 2\big(k_1 k_2 + (\vec{k}_1 \vec{k}_2)\big)\,u\,v.$$

Wir ordnen nach v und schreiben dafur

$$K_0^2 + K^2 = U(v - v_0) \tag{12}$$

mit den Abkurzungen

$$\begin{cases} U = 2(\vec{q}\,\vec{k}_1) - 2\big(k_1 k_2 + (\vec{k}_1 \vec{k}_2)\big)\,u, \\ U v_0 = 2(\vec{q}\,\vec{k}_2)\,u - q^2. \end{cases} \tag{12a}$$

Einsetzen von (11) und (12) in (9) liefert dann

$$(13)\quad X = \frac{2}{i}\oint u^{-n_2-1}(u+1)^{n_2}\frac{du}{U}\,\frac{1}{2\pi i}\oint v^{-n_1-1}(v+1)^{n_1}\frac{dv}{v-v_0}.$$

Das Integral nach v läßt sich mit Hilfe des Residuensatzes ausführen, wenn man den ursprünglich um die Punkte 0 und -1 führenden Umlauf auf die Stelle $v = v_0$ zusammenzieht, was möglich ist, weil der Integrand im Unendlichen wie $1/v^2$ verschwindet. Man erhält

$$(14)\qquad X = 2i\oint u^{-n_2-1}(u+1)^{n_2}v_0^{-n_1-1}(v_0+1)^{n_1}\frac{du}{U}.$$

Wir können dies ersetzen durch

$$(14\text{a})\quad X = 2i\oint u^{-n_2-1}(u+1)^{n_2}(U v_0)^{-n_1-1}(U v_0+U)^{n_1}\,du.$$

Der Integrand hat vier Verzweigungspunkte $u = u_0, u_1, u_2, u_3$, nämlich, vgl. (12a):

$$(15)\quad \begin{cases} u_0 = 0, \quad u_1 = -1, \quad u_2 = \dfrac{q^2}{2(\vec{q}\,\vec{k}_2)} \quad (\text{entspr. } U v_0 = 0) \\[2ex] \text{und } u_3 = \dfrac{1}{2}\,\dfrac{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)}{(\vec{q}\,\vec{k}_2) - k_1 k_2 - (\vec{k}_1\vec{k}_2)} \quad (\text{entspr. } U v_0 + U = 0) \end{cases}$$

$u = \infty$ ist dagegen ein regulärer Punkt, in dem der Integrand wie u^{-3} verschwindet. Das Doppelverhältnis der vier Verzweigungspunkte u_0, u_1, u_2, u_3 ist

$$(16)\qquad y = \frac{u_1-u_0}{u_1-u_2} : \frac{u_3-u_0}{u_3-u_2} = \frac{u_2-u_3}{u_3(1+u_2)}.$$

Die Ausrechnung liefert mit den Werten (15):

$$(16\text{a})\qquad y = 2\,\frac{q^2\{k_1k_2 + (\vec{k}_1\vec{k}_2)\} - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)(\vec{q}\,\vec{k}_2)}{\{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)\}\{q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2)\}}.$$

Dies vereinfacht sich fur $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$. Mit Rücksicht auf (1) wird dann nämlich

$$(16\text{b})\quad \begin{cases} q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1) = k_2^2 - k_1^2, \quad q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2) = k_1^2 - k_2^2, \\ (\vec{q}\,\vec{k}_1) = k_1(k_1 - k_2\cos\alpha), \quad (\vec{q}\,\vec{k}_2) = k_2(k_1\cos\alpha - k_2), \\ q^2 = k_1^2 + k_2^2 - 2k_1k_2\cos\alpha. \end{cases}$$

Daraufhin geht (16a) über in

$$(16\text{c})\qquad x = -\frac{4k_1k_2}{(k_1-k_2)^2}\sin^2\alpha/2.$$

Wir merken noch an

$$(16\text{d})\qquad q^2 = (k_1-k_2)^2(1-x).$$

Um das Integral (14a) auf eine bekannte Form zu bringen, machen wir eine lineare Transformation $u \to s$, so zwar, daß wir den Verzweigungspunkten $u_0 = 0$, $u_1 = -1$, u_2 der Reihe nach die s-Werte $s = 0, 1, \infty$ zuordnen. Die verlangte Transformation ist ersichtlich

$$u = \frac{u_2 s}{s - 1 - u_2}. \tag{17}$$

Da das Doppel-Verhältnis bei der Transformation ungeändert bleibt, berechnet sich der aus u_3 entstehende vierte Verzweigungspunkt s_3 nach dem Schema (16):

$$y = \frac{s_1 - s_0}{s_1 - s_2} : \frac{s_3 - s_0}{s_3 - s_2} = \frac{1}{s_3}.$$

Unsere vier Verzweigungspunkte in der s-Skala werden also

$$s_0 = 0,\ s_1 = 1,\ s_2 = \infty,\ s_3 = 1/y. \tag{17a}$$

Bei der Umrechnung des Integrals (14a) hat man neben (17) zu benutzen:

$$\left\{\begin{aligned} du &= -\frac{u_2(1+u_2)}{(s-1-u_2)^2}\,ds, \quad 1 + u = -\frac{(1+u_2)(1-s)}{s-1-u_2} \\ U v_0 &= \frac{q^2(1+u_2)}{s-1-u_2}, \quad U v_0 + U = \frac{\{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)\}(1+u_2)}{s-1-u_2}(1 - ys). \end{aligned}\right. \tag{17b}$$

Durch Einsetzen in (14a) ergibt sich

$$X = C \oint s^{-n_2-1}(1-s)^{n_2}(1-ys)^{n_1}\,ds. \tag{18}$$

$$C = -2ie^{-i\pi n_2}\frac{\{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)\}^{n_1}\{q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2)\}^{n_2}}{q^{2(n_1+n_2+1)}}. \tag{18a}$$

In (18) haben wir die wohlbekannte Darstellung der hypergeometrischen Funktion aus Zusatz **16**, Gl. (4), vor uns. Der Vergleich der Exponenten beider Darstellungen liefert für die Gaußschen Parameter $\alpha\,\beta\,\gamma$ die Gleichungen

$$\alpha - 1 = -n_2 - 1, \quad \gamma - \alpha - 1 = n_2, \quad -\beta = n_1,$$

also

$$\alpha = -n_2, \quad \beta = -n_1, \quad \gamma = 1.$$

Wir können also statt (18) schreiben[1]):

$$X = BF(-n_1, -n_2, 1, y). \tag{19}$$

[1]) Da F nach seiner Reihendarstellung in den beiden Parametern α, β symmetrisch ist, durften wir die Reihenfolge von $-n_2$ und $-n_1$ umkehren.

Indem wir den im Zusatz **16**, Gl. (4a), angegebenen Koeffizienten mit der Konstanten in (18a) vereinigen, erhalten wir

$$B = 4\pi \frac{\{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)\}^{n_1} \{q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2)\}^{n_2}}{q^{2(n_1 + n_2 + 1)}}. \tag{19a}$$

Für $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ folgt hieraus

$$X = A\,F(-n_1, -n_2, 1, x), \tag{19b}$$

mit dem Werte (16c) von x; der Wert von A ergibt sich aus B auf Grund der Beziehungen (16b, d) zu

$$A = \frac{4\pi e^{-i\pi n_1}}{(k_1 - k_2)^2} \left(\frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2}\right)^{n_1 + n_2} (1 - x)^{-n_1 - n_2 - 1}. \tag{19c}$$

Wir sind jetzt vorbereitet, unser ursprungliches Matrix-Element $\vec{M}$, Gl. (7), zu berechnen[1]). Um es auf die Form (8) zu bringen, gehen wir von dem Zusammenhange zwischen Matrix-Element und Strom in Gl. (I. 8. 16) aus. Hiernach ist, wenn wir ν aus Gl. (2) einsetzen

$$-\frac{h i}{2m}(k_1^2 - k_2^2)\,\vec{M} = \int \vec{j}\, d\tau. \tag{20}$$

Hier benutzen wir fur $\vec{j}$ den Wert aus (I. 7. 15), welcher fur den speziellen Fall $\mathfrak{A} = 0$ nach Ausfuhrung einer partiellen Integration liefert

$$\int \vec{j}\, d\tau = \frac{h}{i\,m} \int \psi_2^* \operatorname{grad} \psi_1\, d\tau. \tag{20a}$$

Durch Zusammenfassung von (20) und (20a) folgt nun:

$$\frac{k_1^2 - k_2^2}{2}\,\vec{M} = \int \psi_2^* \operatorname{grad} \psi_1\, d\tau. \tag{20b}$$

Wir formen die rechte Seite durch einen Kunstgriff um, ähnlich demjenigen von S. 461, Gln. (13), (14). Nach (4) ist zunächst

$$\operatorname{grad} \psi_1 = i\vec{k}_1 \psi_1 + e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})} L'_{n_1}(\varrho_1) \operatorname{grad} \varrho_1, \tag{20c}$$

$$\operatorname{grad} \varrho_1 = i\left(k_1 \frac{\mathfrak{r}}{r} - \vec{k}_1\right) = -i\frac{k_1}{r}\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} r - \mathfrak{r}\right).$$

---

[1]) Wir benutzen hier und in § 6 zum Teil ungedruckte Ergebnisse aus der Münchener Dissertation von G. Elwert, Ann. d. Phys., Band 33 im Erscheinen

Wir vergleichen damit (der grad bezieht sich jetzt auf die Komponenten von $\vec{k}_1$)

$$\operatorname{grad}_{k_1} \varrho_1 = i\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} r - \mathfrak{r}\right).$$

Also gilt

$$\operatorname{grad} \varrho_1 = -\frac{k_1}{r} \operatorname{grad}_{k_1} \varrho_1$$

und man hat statt (20c) auch

$$\operatorname{grad} \psi_1 = i \vec{k}_1 \psi_1 - \frac{k_1}{r} e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{k_1} L_{n_1}(\varrho_1). \tag{20d}$$

Hierbei ist zu verabreden, daß n_1 bei der Differentiation nach k_1 als konstant behandelt werden möge.

Beim Einsetzen in (20b) fällt das erste Glied rechts von (20d) fort, weil ψ_1 und ψ_2 zueinander orthogonal sind; man erhält, wenn man zugleich den Wert (5) für ψ_2^* einsetzt:

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2 k_1} \vec{M} = \int e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2, \mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{k_1} L_{n_1}(\varrho_1) L_{n_2}(\varrho_2) \frac{d\tau}{r}. \tag{21}$$

Hier möchten wir die Gradientbildung nach k_1 vor das Integralzeichen ziehen. Wir können dies tun, wenn wir, wie in (8a), schreiben

$$\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \tag{21a}$$

und weiter verabreden, daß außer n_1 auch q nicht von der Gradientbildung betroffen werden soll. Damit ist aber die Berechnung des Matrix-Elementes $\vec{M}$ auf unser Integral X in Gl. (8a) zurückgeführt. Wir haben nämlich nach (21)

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2 k_1} \vec{M} = \operatorname{grad}_{k_1} X, \tag{22}$$

wo für X der Ausdruck (19) zu benutzen und erst nach Ausführung des Gradienten der spezielle Wert (21a) von q einzusetzen ist.

In dem Ausdruck (19) hängen nur der Faktor B und das Argument y von k_1 ab; ihre Werte für $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ sind in (19c) und (16c) angegeben und mit A bzw. x bezeichnet. Indem wir die Differentiation nach k_1 logarithmisch ausführen, können wir offenbar schreiben:

$$\operatorname{grad} X = A F(x) \operatorname{grad} \log B + A F'(x)\, x \operatorname{grad} \log y \tag{23}$$

Aus (19a) folgt

$$\operatorname{grad} \log B = \frac{-2 n_1 \vec{q}}{q^2 - 2(\vec{q}\vec{k}_1)}, \tag{23a}$$

also mit Rücksicht auf (16b) und (21a)

(23b) $$\operatorname{grad}\log B = \frac{2n_1}{k_1^2 - k_2^2}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2).$$

Ferner folgt aus (16a)

(23c) $$\operatorname{grad}\log y = \frac{q^2 k_2\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} + \frac{\vec{k}_2}{k_2}\right) - 2\vec{q}\,(\vec{q}\,\vec{k}_2)}{q^2\{k_1 k_2 + (\vec{k}_1\vec{k}_2)\} - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)(\vec{q}\,\vec{k}_2)} + \frac{2\vec{q}}{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)}$$

Hier ist der Nenner des ersten bzw. zweiten Bruches mit Rücksicht auf (16b) gleich

$$2k_1 k_2 (k_1 + k_2)^2 \sin^2\alpha/2 \quad \text{bzw.} \quad k_2^2 - k_1^2.$$

Bei der in (23) vorgesehenen Multiplikation mit x, Gl. (16c), entsteht

(23d) $$x\operatorname{grad}\log y = -\frac{2}{(k_1^2 - k_2^2)^2}\left\{q^2 k_2\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} + \frac{\vec{k}_2}{k_2}\right) + \vec{q}\,Q\right\}$$

mit der Abkürzung

$$Q = -2(\vec{q}\,\vec{k}_2) + (k_1^2 - k_2^2)x = -2k_2(k_1 - k_2)(1 - x);$$

wegen der letzten Umrechnung vgl. man die erste Zeile von (16c) und Gl. (16d).

Nach (16d) ist ferner q^2, also auch das erste Glied in der $\{\}$ von (23d) durch $1 - x$ teilbar. Daraufhin geht diese $\{\}$ mit dem Werte von $\vec{q}$ aus (21a) uber in

$$\{\} = k_2(k_1 - k_2)(1 - x)\left[(k_1 - k_2)\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} + \frac{\vec{k}_2}{k_2}\right) - 2(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\right]$$

$$= k_2(k_1^2 - k_2^2)(1 - x)\left(\frac{\vec{k}_2}{k_2} - \frac{\vec{k}_1}{k_1}\right).$$

Einsetzen in (23d) ergibt schließlich

(23e) $$x\operatorname{grad}\log y = \frac{2k_2}{k_1^2 - k_2^2}(1 - x)\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} - \frac{\vec{k}_2}{k_2}\right).$$

Durch Kombination von (23), (23b) und (23e) erhält man nunmehr

(24) $$\operatorname{grad} X = \frac{2A}{k_1^2 - k_2^2}\left(n_1 F(x)(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) + k_2(1 - x)F'(x)\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} - \frac{\vec{k}_2}{k_2}\right)\right)$$

und nach (22), wenn man im Faktor von F die Beziehung $k_1 n_1 = k_2 n_2$ benutzt:

(25) $$\vec{M} = \frac{-4Ak_1k_2}{(k_1^2 - k_2^2)^2}\left\{\left(n_2\frac{\vec{k}_1}{k_1} - n_1\frac{\vec{k}_2}{k_2}\right)F(x) + (1 - x)\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1} - \frac{\vec{k}_2}{k_2}\right)F'(x)\right\}$$

Aus A, Gl. (19c), ziehen wir noch den Faktor $(1-x)^{-n_1-n_2-1}$ heraus und vereinigen den Rest mit den Konstanten von (25) zu einem Faktor C, schreiben also

$$\vec{M} = C\{\,\}(1-x)^{-n_1-n_2-1}, \tag{26}$$

$$C = -16\pi e^{-i\pi n_1}\frac{k_1 k_2}{(k_1+k_2)^2(k_1-k_2)^4}\left(\frac{k_1+k_2}{k_1-k_2}\right)^{n_1+n_2}. \tag{26a}$$

Dies ist unser Endergebnis in allgemeiner Vektor-Schreibweise $\vec{M}, \vec{k}_1, \vec{k}_2$.

Zum Vergleich mit früherem gehen wir über zur Koordinaten-Schreibweise M_x, M_y, M_z (x = Richtung des einfallenden Elektrons; daß wir weiterhin denselben Buchstaben fur das Argument von F benutzen, ist wohl unbedenklich). Wir erhalten, indem wir aus (1) einsetzen:

$$\left\{\begin{aligned} M_x &= C\left((n_2-n_1\cos\alpha)F+(1-\cos\alpha)(1-x)F'\right)(1-x)^{-n_1-n_2-1},\\ \begin{Bmatrix}M_y\\ M_z\end{Bmatrix} &= -C\begin{Bmatrix}\cos\beta\\ \sin\beta\end{Bmatrix}\sin\alpha\left(n_1F+(1-x)F'\right)(1-x)^{-n_1-n_2-1}.\end{aligned}\right. \tag{27}$$

Diese Formeln stimmen mut. mut.[1]) mit den vom Verfasser 1931 abgeleiteten uberein. Sie stellen den Elementar-Prozeß der Bremsung dar, den wir folgendermaßen beschreiben wollen: Ein Elektron fällt als asymptotisch ebene Welle auf den Kern und wird unter der Geschwindigkeits-Minderung $v_1 \to v_2$ in die vorgegebene Richtung α, β abgelenkt (das Elektron verläßt das Kernfeld asymptotisch als ebene Welle, deren Normale durch α, β gegeben ist). Gleichzeitig verlaßt eine monochromatische, asymptotisch ebene Lichtwelle oder, wie wir auch sagen können, ein Lichtquant in der vorgegebenen Beobachtungsrichtung ϑ, φ das Atom. Wir zerlegen das

[1]) Der Unterschied besteht in folgendem: In der S. 499 zitierten Arbeit, Gl. (97), trat als hypergeometrische Funktion

$$F(1+n_1, 1-n_2, 1, x') \text{ mit } x' = \frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2}\cos^2\frac{\alpha}{2}$$

auf. Sie geht durch die S. 457 begründete Vertauschung

$$k_2, n_2, \alpha, \beta \to -k_2, -n_2, \pi-\alpha, \beta\pm\pi$$

uber in

$$F(1+n_1, 1+n_2, 1, x) \text{ mit } x = -\frac{4k_1k_2}{(k_1-k_2)^2}\sin^2\frac{\alpha}{2}.$$

Andrerseits besteht die aus der hypergeometrischen Differentialgleichung leicht zu beweisende Beziehung

$$F(1+n_1, 1+n_2, 1, x) = F(-n_1, -n_2, 1, x)(1-x)^{-n_1-n_2-1}.$$

Auch die früher benutzte Funktion F_1 läßt sich auf unser jetziges $F(-n_1, -n_2, 1, x)$ umrechnen. Auf diese Weise gehen die Gln. (97) der zitierten Arbeit in unsere jetzigen Gln. (26) über (einschließlich der Bedeutung von x und der multiplikativen Konstanten C).

Lichtfeld in zwei polarisierte Bestandteile, von denen der eine, nach der elektrischen Feldstärke beurteilt, in Richtung der wachsenden ϑ, der andere in Richtung der wachsenden φ schwingt. Unser Elementar-Prozeß besteht darin, daß gleichzeitig das Elektron in der Richtung α, β und das (in der einen oder anderen Art polarisierte) Lichtquant in der Richtung ϑ, φ emittiert wird.

Wir bezeichnen mit $\mathfrak{e}_\vartheta$, $\mathfrak{e}_\varphi$ Einheitsvektoren in der Richtung der wachsenden ϑ, φ und bilden mit (25)

$$M_\vartheta = (\vec{M}\,\mathfrak{e}_\vartheta), \quad M_\varphi = (\vec{M}\,\mathfrak{e}_\varphi). \tag{28}$$

So wie in Kap. I, § 8, das Matrix-Element M_{nm} als Wahrscheinlichkeits-Amplitude des Überganges $n \rightleftarrows m$ gedeutet wurde, haben wir unsere jetzigen Matrix-Elemente M_ϑ, M_φ als Wahrscheinlichkeits-Amplitude des elementaren Bremsprozesses aufzufassen[1]), bei vorgegebenen Emissions-Richtungen α, β und ϑ, φ und vorgegebener Polarisationsrichtung des Lichtquants $\mathfrak{e}_\vartheta$ bzw. $\mathfrak{e}_\varphi$. Daraus folgt die Wahrscheinlichkeit selbst durch Bildung der Norm. Sie wird für unseren nach $\mathfrak{e}_\vartheta$ bzw. $\mathfrak{e}_\varphi$ polarisierten Elementarprozeß dargestellt durch

$$|M_\vartheta|^2 \quad \text{bzw.} \quad |M_\varphi|^2, \tag{29}$$

oder, wenn wir von der Polarisation des Photons absehen, durch

$$|M_\vartheta|^2 + |M_\varphi|^2. \tag{29a}$$

Um unsere Wahrscheinlichkeiten explizite durch die rechtwinkligen Komponenten (27) auszudrücken, bemerken wir, daß die Komponenten der Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_\vartheta$, $\mathfrak{e}_\varphi$ nach den Achsen $x\,y\,z$ proportional sind den Ableitungen

$$\frac{\partial x}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial y}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial x}{\partial \varphi}, \quad \frac{\partial y}{\partial \varphi}, \quad \frac{\partial z}{\partial \varphi}.$$

Nimmt man wie in (27) die x-Achse als Polarachse ($x = r\cos\vartheta$ usw.), so hat man

$$\begin{cases} \mathfrak{e}_\vartheta = -\sin\vartheta, & \cos\vartheta\cos\varphi, & \cos\vartheta\sin\varphi, \\ \mathfrak{e}_\varphi = \quad 0\;, & -\sin\varphi, & \cos\varphi. \end{cases} \tag{30}$$

und nach (28):

$$\begin{cases} M_\vartheta = -M_x \sin\vartheta + M_y \cos\vartheta\cos\varphi + M_z \cos\vartheta\sin\varphi, \\ M_\varphi = -M_y \sin\varphi + M_z \cos\varphi. \end{cases} \tag{30a}$$

Im nächsten Paragraphen werden wir aus der Wahrscheinlichkeit des Elementar-Prozesses bei festgehaltener Beobachtungs-Richtung ϑ, φ durch

[1]) Scherzer gibt dafür in § 4 seiner S. 501 zitierten Dissertation eine nähere Begründung durch die Diracsche Strahlungs-Theorie.

Integration über alle α, β die integrale Photonen-Emission berechnen. Indem wir dies für jedes einzelne ν (für jede Geschwindigkeits-Minderung $v_1 \to v_2$) ausführen, gelangen wir zu dem in der Beobachtungs-Richtung ausgestrahlten kontinuierlichen Röntgen-Spektrum. Andererseits werden wir im übernächsten Paragraphen bei festgehaltener Emissions-Richtung α, β des gebremsten Elektrons durch Integration der Wahrscheinlichkeit (29a) über alle ϑ, φ die integrale Elektronen-Emission in der Richtung α, β berechnen. Wir gelangen dadurch zur Winkelverteilung der gebremsten Elektronen oder, wie wir auch sagen können, zum „differentiellen Wirkungs-Querschnitt der Bremsung". Indem wir auch hier die Geschwindigkeits-Minderung $v_1 \to v_2$ variieren, erhalten wir für jede Emissionsrichtung α, β ein Geschwindigkeits-Spektrum der Elektronen.

Zum Schluß gehen wir noch auf den besonders charakteristischen Fall $v_2 \to 0$ ein, welcher der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Röntgen-Spektrums [$\lambda = \lambda_{\min}$, $\nu = \nu_{\max}$ nach Gl. (2)] entspricht. Mit $v_2 \to 0$ geht $k_2 \to 0$, $|n_2| \to \infty$, $x \to 0$, aber so, daß $n_2 x$ sich, vgl. (6) und (16c), einem endlichen Grenzwert nähert:

$$-n_2 x = 4 \frac{Z}{i k_1 a} \sin^2 \frac{\alpha}{2} = 4 n_1 \sin^2 \frac{\alpha}{2};$$

diesen Grenzwert wollen wir im folgenden mit ϱ bezeichnen; außerdem wollen wir für n_1 weiterhin n schreiben:

$$\varrho = 4 n \sin^2 \frac{\alpha}{2}. \tag{31}$$

Wir haben es hier offenbar mit dem Übergange in Kap. II, S. 85, von der allgemeinen zur „konfluenten" hypergeometrischen Funktion zu tun, der dort durch die Gln. (21) beschrieben war

$$\beta \to \infty, \quad x \to 0, \quad \beta x \to \varrho; \tag{32}$$

dem entspricht in unseren jetzigen Bezeichnungen

$$-n_2 \to \infty, \quad x \to 0, \quad -n_2 x \to \varrho. \tag{32a}$$

Es wird also nach (II. 2. 24)

$$F(-n_1, -n_2, 1, x) \to F(-n, 1, \varrho) = L_n(\varrho).$$

$L_n(\varrho)$ ist dieselbe Laguerresche Funktion, die schon in Gl. (4) vorkam.

Wir schreiben (26) in diese neuen Bezeichnungen um, indem wir n_2 aus der $\{\}$ herausziehen und mit dem in C vorkommenden Faktor $k_1 k_2$ zu $n k_1^2$ vereinigen; ferner beachten wir, daß wegen $n_2 x \to -\varrho$ gilt:

$$\frac{1}{n_2} \frac{dF}{dx} \to -\frac{dL}{d\varrho} = -L'.$$

und

$$\left(1 \pm \frac{k_2}{k_1}\right)^{n_1 + n_2} \sim \left(1 \pm \frac{n_1}{n_2}\right)^{n_2} \to e^{\pm n},$$

$$(1 - x)^{-n_1 - n_2 - 1} = \left(1 + \frac{\varrho}{n_2}\right)^{-n_2} \to e^{-\varrho}.$$

Daraus folgt nach (26) und (31)

$$\vec{M} = -\frac{16\pi n}{k_1^4}\left(\frac{\vec{k}_1}{k_1}(L - L') + \frac{\vec{k}_2}{k_2} L'\right) e^{2n\cos\alpha - i\pi n}. \tag{33}$$

Wir sehen: Trotzdem das Elektron auf Ruhe gebremst wird ($v_2 = 0$, $k_2 = 0$), hängt $\vec{M}$ doch wesentlich von der Richtung des (mit der Geschwindigkeit Null) austretenden Elektrons ab.

Aus (33) folgt durch Komponenten-Zerlegung

$$\text{(33a)}\quad \begin{cases} M_x = -\dfrac{16\pi n}{k_1^4}\left(L - 2\sin^2\dfrac{\alpha}{2} L'\right) e^{2n\cos\alpha - i\pi n}, \\ \begin{Bmatrix} M_y \\ M_z \end{Bmatrix} = -\dfrac{16\pi n}{k_1^4} \begin{Bmatrix} \cos\beta \\ \sin\beta \end{Bmatrix} \sin\alpha\, L'\, e^{2n\cos\alpha - i\pi n}. \end{cases}$$

Diese letzten Formeln, die natürlich auch direkt aus (27) durch den Grenzubergang (31 a) folgen, werden uns im nächsten Paragraphen Aufschluß geben über die umstrittene Frage nach Intensität und Polarisation des Röntgen-Spektrums an der kurzwelligen Grenze.

§ 3

Intensität und Polarisation im kontinuierlichen Röntgenspektrum

Wir führen die S. 511 in Aussicht genommene Integration über α, β bei festgehaltenem ϑ, φ aus, um die von allen Elementar-Prozessen α, β in der Richtung ϑ, φ ausgesandte Strahlung zu berechnen. Da die Elementar-Prozesse voneinander unabhängige Akte, ihre Strahlungsfelder also inkohärent sind, haben wir die Wahrscheinlichkeiten $|M|^2$, nicht etwa die Wahrscheinlichkeits-Amplituden $\vec{M}$ zu superponieren, also vgl. (2. 29), zu bilden

$$\int d\omega\, |M_\vartheta|^2 \text{ und } \int d\omega\, |M_\varphi|^2, \quad \int d\omega \ldots = \int_0^\pi \sin\alpha\, d\alpha \int_0^{2\pi} d\beta \ldots \tag{1}$$

Dabei ist vorweggenommen, daß der in $|M|^2$ durch die Normierung der Eigenfunktionen hinzutretende, bisher unterdrückte Faktor von α, β unabhängig ist, oder anders ausgedrückt, daß alle Elektronen-Austritte verschiedener Richtung α, β bei gleichem Winkelbereich $d\omega$ a priori gleiche Wahrscheinlichkeit haben.

Wir beginnen mit der kurzwelligen Grenze $v_2 = 0$, $\nu = \nu_g$ und untersuchen die beiden Polarisations-Richtungen nach wachsenden ϑ und φ (vgl. S. 510) getrennt. Zur Orientierung bemerken wir, daß die erste bzw. zweite Polarisations-Art bedeutet: $\mathfrak{E}$ schwingt in der Ebene, die durch die Einfallsrichtung der Kathodenstrahlen und die Beobachtungs-Richtung gelegt ist bzw. senkrecht zu dieser Ebene.

Nach (2. 33), (2. 28) und (2. 30) ergibt sich

$$(1\,\mathrm{a})\quad \begin{cases} |M_\vartheta|^2 = C^2\,|-\sin\vartheta\,(L-L') + (-\sin\vartheta\cos\alpha + \cos\vartheta\sin\alpha\cos(\varphi-\beta))\,L'|^2 \\ |M_\varphi|^2 = C^2\,|-\sin\alpha\sin(\varphi-\beta)\,L'|^2, \quad C = \dfrac{16\,\pi\,|n|}{k_1^4}\,e^{-i\pi n}. \end{cases}$$

Bei der Integration nach $d\omega$ entsteht wegen

$$\int \cos(\varphi-\beta)\,d\beta = 0, \quad \int \frac{\cos^2}{\sin^2}(\varphi-\beta)\,d\beta = \pi, \quad \int d\beta = 2\pi$$

$$(2)\quad \begin{cases} \int |M_\vartheta|^2\,d\omega = 2\pi\,C^2\sin^2\vartheta \int \sin\alpha\,d\alpha\,|L - 2\sin^2\dfrac{\alpha}{2}\,L'|^2 \\ \qquad\qquad + \pi\,C^2\cos^2\vartheta \int \sin^3\alpha\,d\alpha\,|L'|^2. \\ \int |M_\varphi|^2\,d\omega = \pi\,C^2 \int \sin^3\alpha\,d\alpha\,|L'|^2. \end{cases}$$

Der Vergleich mit (2. 33a) zeigt

$$(3)\quad \begin{aligned} \int |M_\vartheta|^2\,d\omega &= \sin^2\vartheta \int |M_x|^2\,d\omega + \cos^2\vartheta \int |M_n|^2\,d\omega, \\ \int |M_\varphi|^2\,d\omega &= \int |M_n|^2\,d\omega, \end{aligned}$$

wo M_n eine Komponente von $\vec{M}$ senkrecht zu x, z. B. y oder z bedeutet.

Man konnte von einem elementaren Standpunkte aus (geradlinige Bremsung nach der x-Achse, vgl. S. 496) erwarten, daß die Bremsstrahlung aus einem reinen Matrix-Element M_x entstunde, daß also $M_n = 0$ wäre. Dem entspräche nach (3)

$$\int |M_\vartheta|^2\,d\omega = \sin^2\vartheta \int |M_x|^2\,d\omega, \quad |M_\varphi|^2 = 0,$$

also eine Polarisation, wie sie vom Hertzschen Dipol her bekannt ist. Indessen wird diese Erwartung schon durch die an Gl. (2. 33) anschließende Bemerkung zurückgewiesen, wonach $\vec{M}$ auch von der Richtung des (mit der Geschwindigkeit Null) austretenden Elektrons bestimmt wird. Infolgedessen wird die Polarisation keine vollständige sein können.

Wir wollen

$$(4)\quad D = \frac{\int |M_n|^2\,d\omega}{\int |M_x|^2\,d\omega}$$

als Depolarisations-Verhältnis bezeichnen und haben dann nach (3)

$$\text{(4a)} \qquad \frac{\int |M_\varphi|^2\, d\omega}{\int |M_\vartheta|^2\, d\omega} = \frac{D}{\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta\, D}.$$

Wir wenden uns zur Berechnung von D. Nach (4) und (2. 33a) ist

$$\text{(5)} \qquad D = \frac{J_2}{2 J_1}$$

mit den Abkürzungen

$$\text{(5a)} \quad J_1 = \int_0^\pi \sin\alpha\, d\alpha\, \left|L - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}\, L'\right|^2, \quad J_2 = \int_0^\pi \sin^3\alpha\, d\alpha\, |L'|^2.$$

Die Auswertung dieser Integrale gelingt nur als Reihen-Entwicklung nach aufsteigenden Potenzen von n, ist also nur für kleine n praktisch durchführbar. Kleines n bedeutet nach (2. 6) harte Strahlung, nämlich (wir benutzen die zweite der dort für n gegebenen Darstellungen):

$$\beta_1 > \alpha Z.$$

Da andererseits $\beta_1 < 1$ sein muß, damit unsere nicht-relativistische Rechnung noch zuständig ist, kommen wir auf die nur bei leichten Atomen zu befriedigende Doppel-Bedingung

$$\text{(6)} \qquad \alpha Z < \beta_1 < 1.$$

Glücklicherweise ist sie für den uns später interessierenden Fall von Al, z. B. mit $\beta_1 = \frac{1}{3}$, $V = 30$ kV, einigermaßen erfüllt; n hat dann den Wert $1/3.5$.

Die Potenz-Entwicklung von L lautet, als Spezialfall der konfluenten hypergeometrischen Reihe, nach Gl. (21) von S. 119:

$$L = 1 - \binom{n}{1}\varrho + \binom{n}{2}\frac{\varrho^2}{2} - \ldots\; L' = -\left(\binom{n}{1} - \binom{n}{2}\varrho + \binom{n}{3}\frac{\varrho^2}{2} - \ldots\right),$$

also mit $\varrho = 4n\sin^2\alpha/2$, [Gl. (2. 31)]:

$$L = 1 - 4n^2\sin^2\frac{\alpha}{2} + 4n^3(n-1)\sin^4\frac{\alpha}{2}\cdots$$

$$L' = -n\left(1 - 2n(n-1)\sin^2\frac{\alpha}{2} + \frac{4}{3}n^2(n-1)(n-2)\sin^4\frac{\alpha}{2} + \cdots\right).$$

Daraus bis auf höhere Glieder als n^4:

$$|L'|^2 = |n|^2\left\{1 - 4n^2\sin^2\frac{\alpha}{2} + \frac{4}{3}n^2\sin^4\frac{\alpha}{2} + \cdots\right\}$$

$$\left|L - 2\sin^2\frac{\alpha}{2}\, L'\right|^2 = 1 - 8n^2\sin^2\frac{\alpha}{2} + 4n^2(1 - 5n^2)\sin^4\frac{\alpha}{2} + \cdots$$

und durch Integration:

$$(7)\quad \begin{cases} J_1 = 2\left(1 + \frac{8}{3}|n|^2 - \frac{20}{3}|n|^4 + \cdots\right) \\ J_2 = \frac{4}{3}|n|^2\left(1 + \frac{8}{5}|n|^2 + \cdots\right), \end{cases}$$

also nach (5)

$$(8)\quad D = \frac{J_2}{2J_1} = \frac{|n|^2}{3} \frac{1 + \frac{8}{5}|n|^2 + \cdots}{1 + \frac{8}{3}|n|^2 + \cdots}.$$

In Fig. 30 ist D zur Abszisse $|n|$ aufgetragen. Die ausgezogene Linie berücksichtigt zugleich die in § 8, Gl. (7) zu begründende Näherung für große $|n|$. Für kleine $|n|$ ist die Polarisation fast vollständig, für große $|n|$ nähert sich die Depolarisation der Grenze $\frac{1}{4}$.

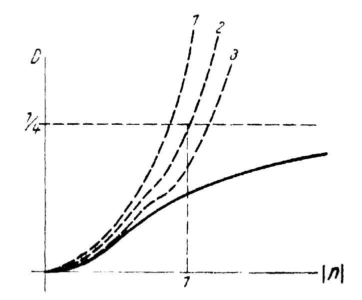


Fig. 30. Die Depolarisation an der kurzwelligen Grenze in Abhängigkeit von der Härte der Strahlung (zunehmende Härte abnehmendem $|n|$). Von den punktierten Kurven 1, 2, 3 stellt 1 die Parabel $|n|^2/3$ dar, 2 die Näherung der Gl (8), 3 die durch Beibehaltung je eines Gliedes mit $|n|^4$ entstehende Näherung.

Wir wenden uns zur Intensität der Strahlung und stellen sie zunächst, bei beliebiger Beobachtungsrichtung $\vartheta\,\varphi$, nach (2) dar durch

$$(9)\quad \int (|M_\vartheta|^2 + |M_\varphi|^2)\, d\omega = 2\pi |C|^2 \sin^2\vartheta\, J_1 + \pi |C|^2 (1 + \cos^2\vartheta)\, J_2,$$

oder mit Rücksicht auf (7) durch

$$(9a)\quad 4\pi |C|^2 \left\{\left(1 + \frac{7}{3}|n|^2\right)\sin^2\vartheta + \frac{2}{3}|n|^2 + \cdots\right\}.$$

Wir schließen hieraus: Bei longitudinaler Beobachtung ($\vartheta = 0$) und harter Strahlung (kleinem $|n|$) ist die Intensität klein von der Ordnung $|n|^2 : 1$ gegenüber der Intensität bei transversaler Beobachtung ($\vartheta = \pi/2$). Dies hängt offenbar zusammen mit der soeben besprochenen nahezu vollständigen Polarisation der harten Strahlung und mit der angenähert gültigen Vorstellung eines geradlinigen Bremsweges (Überwiegen von M_x über M_n). Dagegen steht es im Widerspruch mit den ersten Feststellungen Röntgens über die Intensitäts-Verteilung an massiven Antikathoden. Der

Widerspruch klärt sich dadurch auf, daß wir die Bremsung am einzelnen Atom oder, praktisch gesprochen, an einem sehr dünnen Film behandeln. die Verhältnisse bei einer massiven Antikathode, in die die Elektronen eindringen und in der sie beliebig gestreut werden können, sind damit nicht direkt vergleichbar.

In (9a) fehlen aber noch eine Reihe von Normierungsfaktoren, die wir nun aufzählen müssen:

a) Im Matrixelement (2. 7) sind Normierungsfaktoren N_1 und N_2 der Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 hinzuzufügen, also treten im vorstehenden Intensitäts-Ausdruck Faktoren N_1^2, N_2^2 hinzu. N_1 werden wir unter c) auf anschaulichem Wege gewinnen. Für N_2 verwenden wir (II. 9. 32) mit $|n_2| \to \infty$:

$$N_2^2 = \frac{|n_2|}{(2\pi)^2}. \tag{10a}$$

b) Diese Normierung ist, vgl. Zusatz 8, auf den Wellenzahl-Raum bezogen. Es entspricht also der Volumeneinheit im Raum der Wellenzahl k_2 das Gewicht 1 und einer Kugelschale vom Radius k_2 und der Dicke $|d k_2|$ das Gewicht

$$4\pi k_2^2 \, |d k_2|. \tag{10b$_1$}$$

Bei der Aufsummierung unserer Zustände ψ_2 in (1) haben wir aber dem einzelnen durch k_2, α, β gekennzeichneten Zustand das Gewicht $d\omega = \sin\alpha \, d\alpha \, d\beta$, also der ganzen Kugelschale das Gewicht 4π gegeben. Gegenüber (10b$_1$) fehlte also der Faktor

$$k_2^2 \, |d k_2|. \tag{10b$_2$}$$

Wir gehen von dem hier eingeführten Wellenzahl-Spielraum $d k_2$ des Endzustandes über zu dem zugehörigen Frequenz-Spielraum der Ausstrahlung. Nach (2. 2) ist bei festgehaltenem k_1:

$$h \, d\nu = \frac{h^2}{m} k_2 \, |d k_2|, \quad \text{also} \quad k_2^2 \, |d k_2| = (2\pi)^2 k_2 \frac{m}{h} \, d\nu. \tag{10b$_3$}$$

Multiplizieren wir daraufhin (10b$_2$) mit (10a), wenden (10b$_3$) an und berücksichtigen, daß $|n_2| \, k_2 = Z/a$ ist, so entsteht

$$N_2^2 \, k_2^2 \, d k_2 = \frac{m}{h} \, \frac{Z}{a} \, d\nu. \tag{10b$_4$}$$

Dies ist der wegen der Normierung des Endzustandes an unserem Ausdruck (9a) im ganzen hinzuzufügende Faktor.

c) Andererseits ist es sachgemäß, den Anfangszustand so zu normieren, daß er in großem Abstande vom Kern einem Teilchenstrom vom Betrage 1 entspricht. Dann befindet sich ein Elektron im Raume vom Quer-

ehnitt 1 und von der Erstreckung $v_1 = \frac{k_1 \hbar}{m}$ nach der x-Achse. Das Reziproke dieses Raumes ist

$$\frac{2\pi}{k_1}\frac{m}{\hbar}. \tag{10c_1}$$

Da bei der ebenen Welle $e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})}$ ein Elektron auf die Volumeneinheit kommt, müssen wir $e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})}$ mit ($10c_1$) multiplizieren, um die Normierung auf die Stromeinheit herzustellen.

Dazu kommt aber noch ein zweiter Faktor. Das Absolut-Quadrat $|\psi_1|^2$ unserer durch (2. 4) definierten Wellenfunktion ψ_1 unterscheidet sich asymptotisch vom Absolut-Quadrat 1 der Wellenfunktion $\exp(i(k\mathfrak{r}))$ der ebenen Welle nach (II. 9. 32) um den Faktor:

$$\frac{1 - e^{-2\pi|n_1|}}{2\pi|n_1|} \tag{10c_2}$$

Mit diesem Faktor müssen wir $|\psi_1|^2$ dividieren, um das asymptotische Verhalten unseres Anfangszustandes dem Zustande der ebenen Welle anzugleichen. Dementsprechend müssen wir auch ($10c_1$) durch ($10c_2$) dividieren, um unseren Anfangszustand auf den Teilchenstrom 1 zu normieren. Hiernach haben wir zu nehmen:

$$N_1^2 = \frac{2\pi}{k_1}\frac{m}{\hbar}\frac{2\pi|n_1|}{1 - e^{-2\pi|n_1|}} = (2\pi)^2 \frac{m}{\hbar}\frac{Z}{a}\frac{k_1^{-2}}{1 - e^{-2\pi|n_1|}}. \tag{10c_3}$$

d) Schließlich ist noch ein Ausstrahlungsfaktor hinzuzufügen, nämlich, vgl. Anm. 1 von S. 56, Gl. (1),

$$\frac{e^2}{4\pi c^3 r^2}\, 2\omega^4, \tag{10d_1}$$

wobei wir wegen des Faktors 2 bei ω^4 auf die Gln. (6), (6a) von S. 58, 59 verweisen. Durch Einsetzen von ω aus (2. 2) (mit $\omega = 2\pi\nu$, $k_2 = 0$) erhält man statt ($10d_1$):

$$\frac{2e^2}{4\pi c^3 r^2}\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^4 k_1^8. \tag{10d_2}$$

Das Produkt der hinzuzufügenden Faktoren ($10b_4$), ($10c_3$) und ($10d_2$) ist (wenn wir wieder n statt n_1 schreiben):

$$\frac{e^2}{2c^3 r^2}\left(\frac{\hbar}{m}\right)^2\left(\frac{Z}{a}\right)^2 (4\pi)^{3} \frac{k_1^6\, d\nu}{1 - e^{-2\pi|n|}}. \tag{11}$$

Durch Multiplikation dieses Ausdrucks mit (9a) entsteht bei Einsetzen von C aus (1a)

$$J_\nu\, d\nu = A\,\{\ \}\, d\nu, \quad A = \frac{8e^2}{c^3 r^2}\left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \frac{|n|^4}{e^{2\pi|n|} - 1}. \tag{12}$$

J_ν ist die pro $d\nu$ gemessene Intensität des Röntgen-Spektrums an seiner kurzwelligen Grenze. Die $\{\}$ hat denselben Wert wie in (9a) und wird bei kleinem $|n|$ und bei transversaler Beobachtung ($\vartheta = \pi/2$) gleich 1.

Aus (12) ist zu ersehen: Die Intensität des Spektrums hat an der kurzwelligen Grenze einen von Null verschiedenen Wert. Sie fällt unstetig von einem endlichen Wert auf Null ab. Gerade zur Ableitung dieses Resultates ist unsere exakte Auswertung der Matrix-Elemente unentbehrlich; für die weiter unten folgenden Resultate würde auch eine Näherungsrechnung (vgl. § 7) ausreichen.

Wir wenden uns nunmehr zur allgemeinen Diskussion des kontinuierlichen Spektrums, machen also k_2 nicht gleich Null. Die Darstellung (2. 33a) von M_x, M_n ist dann zu ersetzen durch (2. 27). Dies hat zur Folge, daß die Definition (5a) der Integrale J_1 und J_2 folgendermaßen abzuändern ist

$$(13)\quad \begin{cases} J_1 = \int\limits_0^\pi \frac{\sin\alpha\, d\alpha}{(1-x)^2} \left|(n_2 - n_1\cos\alpha)F + (1-\cos\alpha)(1-x)F'\right|^2, \\ J_2 = \int\limits_0^\pi \frac{\sin^3\alpha\, d\alpha}{(1-x)^2} \left|n_1 F + (1-x)F'\right|^2. \end{cases}$$

Nachdem dies geschehen ist, bleiben die allgemeinen Formeln (5) und (9) für Polarisation und Intensität ungeändert bestehen.

Bei der Berechnung von (13) nehmen wir $|n_1| \ll 1$ an und ersetzen in erster grober Näherung

(13a) F durch 1, F' durch 0.

Die Berechtigung hierzu folgt für $|n_2| \ll 1$ (Nähe der kurzwelligen Grenze $x \ll 1$) aus unserer üblichen Darstellung von F, s. z. B. Gl. (II. 2. 20). Für andere Werte von n_2, insbesondere für die Nähe der langwelligen Grenze $n_2 \sim n_1$ kann man eine transformierte F-Reihe benutzen, die für alle in Betracht kommenden Werte von x konvergiert und in 1 übergeht für $n_1 \to 0$.

Rechnen wir die Integration nach α in eine solche nach

$$(13b)\quad x = x_0 \sin^2\frac{\alpha}{2}, \quad x_0 = \frac{-4k_1k_2}{(k_1-k_2)^2} = -\frac{4n_1n_2}{(n_2-n_1)^2}$$

um, so haben wir

$$(13c)\quad \begin{cases} J_1 = \frac{8|n_1|^2}{x_0^3} \int\limits_0^{x_0} \frac{dx}{(1-x)^2}\left(x - \frac{2n_2}{n_2-n_1}\right)^2, \\ J_2 = \frac{8|n_1|^2}{x_0^3} \int\limits_0^{x_0} \frac{dx}{(1-x)^2}\, x(x_0 - x). \end{cases}$$

Die Auswertung wird am einfachsten in der Integrationsvariabeln $y = 1 - x$ und liefert, wenn man im Endresultat von n_1, n_2 wieder zu den reellen Größen k_1, k_2 übergeht:

$$(14)\quad \begin{cases} J_1 = \left(\frac{Z}{a}\right)^2 \frac{(k_1 - k_2)^4}{k_1^4 k_2^2} \left\{\frac{k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} \log \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} + 1\right\}, \\ J_2 = \left(\frac{Z}{a}\right)^2 \frac{(k_1 - k_2)^4}{k_1^4 k_2^2} \left\{\frac{k_1^2 + k_2^2}{2 k_1 k_2} \log \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} - 1\right\}. \end{cases}$$

Heraus folgt als Depolarisations-Verhältnis nach (5):

$$(15)\quad D = \frac{J_2}{2 J_1} = \frac{\frac{k_1^2 + k_2^2}{2 k_1 k_2} \log \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} - 1}{2\left(\frac{k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} \log \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} + 1\right)}.$$

Im Grenzfalle $k_2 \to 0$, $\nu \to \nu_g$, ergibt sich, wenn man den Logarithmus im Zähler und Nenner nach Potenzen von k_2/k_1 entwickelt, $D = 0$, wie es nach (8) bei hinreichend kleinem $|n_1|$ sein soll. D nimmt, vgl. Fig. 31,

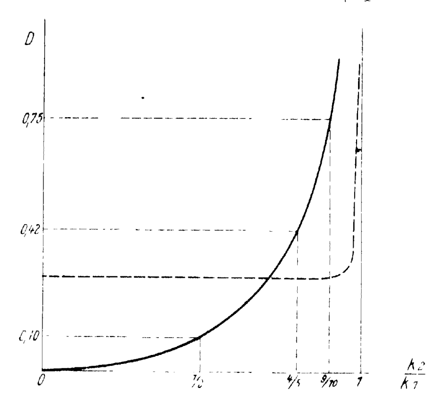


Fig. 31. Verlauf der Depolarisation im kontinuierlichen Spektrum. Links kurzwellige, rechts langwellige Grenze. Die ausgezogene Kurve entspricht der harten einfallenden Strahlung $|n_1| = 1/3$, die gestrichelte Kurve dem Grenzfall einer sehr weichen Strahlung.

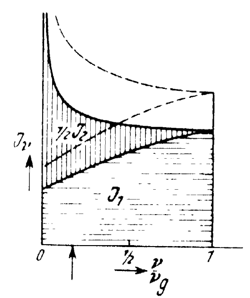


Fig. 32. Die Intensität im kontinuierlichen Spektrum, aufgeteilt in ihre polarisierten Bestandteile, bei großer Härte der einfallenden Kathodenstrahlen. Die punktierten Kurven korrigiert für mittlere Härte, Spannung 30 kV.

von der kurzwelligen Grenze aus langsam zu, die Polarisation also ab und schlägt (vgl. Fig. 32) an der langwelligen Grenze $k_2 = k_1$ ins Gegenteil um. Die in Figur 31 eingezeichnete punktierte Linie bedeutet nach Gl. (8. 7a) den spektralen Verlauf von D bei sehr weicher Strahlung.

In derselben groben Näherung berechnen wir nun auch die spektrale **Intensitäts-Verteilung**. Sie ist bei transversaler Beobachtung ($M_{\mu} = M_x$, $M_{\varphi} = M_n$) nach (9) gegeben durch

$$\int (|M_x|^2 + |M_n|^2)\, d\omega = 2\pi |C|^2 (J_1 + \tfrac{1}{2} J_2) \tag{16}$$

mit dem Werte von C aus (2. 26a). Dabei sind noch die unter a) bis d) genannten Faktoren hinzuzufugen, und zwar, weil wir nicht mehr $k_2 = 0$ haben, mit folgenden Abänderungen:

Statt ($10\,a_2$) $$N_2^2 = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{|n_2|}{1 - e^{-2\pi |n_2|}},$$

statt ($10\,b_4$) $$N_2^2 k_2^2\, d k_2 = \frac{m}{h} \frac{Z}{a} \frac{d\nu}{1 - e^{-2\pi |n_2|}},$$

statt ($10\,d_2$) $$\frac{2 e^2}{4\pi c^3 r^2} \left(\frac{h}{2 m}\right)^4 (k_1^2 - k_2^2)^4$$

und statt (11)

$$\frac{e^2}{2 c^3 r^2} \left(\frac{h}{m}\right)^2 \left(\frac{Z}{a}\right)^2 \frac{(k_1^2 - k_2^2)^4}{(4\pi)^3 k_1^2} \frac{d\nu}{(1 - e^{-2\pi |n_1|})(1 - e^{-2\pi |n_2|})}. \tag{16a}$$

Durch Multiplikation dieses letzten Ausdrucks mit (16) und Einsetzen der Ausdrucke (14) entsteht

$$J_{\nu}\, d\nu = \frac{A}{1 - e^{-2\pi |n_2|}} \left\{ \frac{3 k_1^2 - k_2^2}{8 k_1 k_2} \log \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} + \frac{1}{4} \right\} d\nu \tag{17}$$

mit demselben Werte von A wie in (12).

Fig. 32 stellt J_{ν} in der Skala der ν dar. Der Verlauf ist ein nahezu horizontaler, wenn man von den kleinsten ν (dem extrem weichen Teil des Spektrums) absieht, welche praktisch (wegen Absorption in der Röhrenwand) kein Interesse haben. In der Figur ist der Anteil von J_1 und $\frac{1}{2} J_2$ an der Gesamt-Intensität J_{ν} durch Schraffierung kenntlich gemacht. Dadurch wird zugleich nochmals der Ursprung der Polarisation erläutert. Der parallel zur Einfallsrichtung polarisierte Anteil ruhrt ja von J_1, die Depolarisation von J_2 her. Letztere wachst mit zunehmendem Abstand von der kurzwelligen Grenze. Die Stelle, wo beide Anteile einander gleich werden, ist in der Figur durch einen Pfeil markiert. Hier wird $D = 1$, also nach Gl. (19) $P = 0$. Bei weiterer Annäherung an die langwellige Grenze würde P negativ werden, also die Polarisation senkrecht zur Einfallsrichtung stehen.

Unsere Figur gilt zunächst nur für $|n_1| \ll 1$. Fur weichere Strahlung tritt ein Korrektionsfaktor hinzu, der für $|n_1| = \frac{1}{3}$ die in der Figur punktierten Linien liefert. **Elwert** findet nämlich (l. c., S. 506), ausgehend von **der langwelligen Grenze**, indem er $J_1 + J_2$ nach der Methode von § 5

berechnet, gegenüber unserer groben Näherung (14) einen Korrektionsfaktor

$$\left(\frac{\mathrm{Sin}\,|n_1|\,\pi}{|n_1|\,\pi}\right)^2, \tag{18}$$

der näherungsweise auch bei J_1, J_2 einzeln anzubringen ist. Die Entwicklung dieses Faktors liefert

$$1 + \frac{\pi^2}{3}\,|n_1|^2 + \ldots \tag{18a}$$

Andererseits ergeben unsere für die kurzwellige Grenze strengen Formeln (7) für $J_1 + J_2$

$$2\left(1 + \frac{10}{3}\,|n|^2 + \cdots\right), \tag{18b}$$

wo also die Klammer mit (18a) fast genau übereinstimmt. Wir halten uns deshalb für befugt, diesen Faktor für das ganze Spektrum und für J_1, J_2 einzeln in Anspruch zu nehmen und daraufhin unsere Fig. 32 für nicht extrem harte Strahlung näherungsweise wie angegeben zu ergänzen.

Der nahezu horizontale Verlauf der Intensität und ihr steiler Abfall an der kurzwelligen Grenze wird durch die Beobachtungen von Kulenkampff, vgl. das Zitat auf S. 495, qualitativ bestätigt. Der unendliche Anstieg an der langwelligen Grenze hat, wenn auch praktisch belanglos, zu interessanten Erörterungen[1]) Anlaß gegeben, auf die wir hier nur hinweisen können.

Fig. 33.
Die Polarisation P in der Skala der λ. Vergleich mit Beobachtungen von Kulenkampff.

Dagegen müssen wir noch auf die experimentellen Nachweise der Polarisation kurz eingehen, wobei wir wegen aller Einzelheiten auf den S. 495 zitierten Handbuchartikel hinweisen.

Der Zusammenhang zwischen der Polarisation P und der Depolarisation D ist wie in der gewöhnlichen Optik

$$P = \frac{1 - D}{1 + D}. \tag{19}$$

Da nach dem eben Gesagten der Korrektionsfaktor für den Übergang von extremer zu mittlerer Härte auf D und daher auch auf P keinen erheblichen Einfluß hat, können wir die graphische Darstellung von P

[1]) F. Bloch und A. Nordsiek. Phys. Rev. **52**, 54 (1937); A. Nordsieck, ebenda, 59 (1937); W. Pauli und M. Fierz, Nuovo Cimento März 1938, S 167 (Atti des Galvani-Congresses).

direkt durch Umzeichnung aus Fig. 31 erhalten. Dadurch entsteht für die Umgebung der kurzwelligen Grenze die in der Skala der Wellenlängen gezeichnete Fig. 33. In dieser sind zum Vergleich Beobachtungen von Kulenkampff[1]) an dunnen Folien von Al, Spannung 30 kV, eingetragen. Sie liegen merklich unterhalb der theoretischen Kurve. Der Grund für diese Diskrepanz ist noch nicht aufgeklärt. Auch Polarisations-Messungen von Piston[2]) ergeben keinen vollen Anschluß an die Theorie.

§ 4

Die Richtungsverteilung der Elektronen bei der Bremsung

Während wir im vorigen Paragraphen die gesamte Photonen-Emission durch Integration der Elementar-Wahrscheinlichkeit uber alle Winkel α, β gewannen, werden wir jetzt die gesamte Elektronen-Emission durch Integration derselben Elementar-Wahrscheinlichkeit uber alle Winkel ϑ, φ berechnen. Wir bilden also, bei festgehaltenem $\alpha\beta$

$$(1)\qquad S = \int (|M_\vartheta|^2 + |M_\varphi|^2)\, d\omega_{\vartheta\varphi}, \quad d\omega_{\vartheta\varphi} = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Indem wir S als Funktion von α, β betrachten, erhalten wir die Richtungs-Verteilung der gebremsten Elektronen.

Nach (2. 30a) ist (vgl. auch (2. 27)).

$$(2)\qquad \begin{cases} M_\vartheta = -M_x \sin\vartheta + \sqrt{M_y^2 + M_z^2}\cos\vartheta\cos(\varphi - \beta), \\ M_\varphi = -\sqrt{M_y^2 + M_z^2}\sin(\varphi - \beta). \end{cases}$$

Daraus folgt:

$$(2a)\qquad |M_\vartheta|^2 + |M_\varphi|^2$$
$$= |M_x|^2 \sin^2\vartheta + |M_y^2 + M_z^2|\left(\cos^2\vartheta\cos^2(\varphi - \beta) + \sin^2(\varphi - \beta)\right) + \ldots$$

Das nicht hingeschriebene Glied enthalt den Faktor $\cos(\varphi - \beta)$ und fällt daher bei der in (1) vorgesehenen Integration fort. Aus (2a) folgt nun unmittelbar

$$(3)\qquad S = \frac{8\pi}{3}(|M_x|^2 + |M_y^2 + M_z^2|).$$

S ist also wesentlich bestimmt durch den quadratischen Betrag des Gesamt-Matrix-Elementes:

$$(4)\qquad M^2 = |M_x|^2 + |M_y^2 + M_z^2| = |M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2.$$

[1]) H. Kulenkampff, Physik. Zeitschr. **30**, 514 (1929).
[2]) P. S. Piston, Phys. Rev. **4**, 273 (1936).

Für dieses ergibt sich aus (2. 27), wenn wir uns auf harte Strahlung beschränken und (3. 13a) benutzen:

$$M^2 = |C|^2 \frac{|n_1|^2 + |n_2|^2 - 2\,|n_1\, n_2| \cos\alpha}{(1 - x)^2}. \tag{5}$$

Hier hebt sich der Zähler gegen einen Faktor $1 - x$ des Nenners heraus. Es ist nämlich nach der Bedeutung von x in (3. 13b)

$$1 - x = \frac{|n_1|^2 + |n_2|^2 - 2\,|n_1\, n_2| \cos\alpha}{|n_1 - n_2|^2}.$$

Wir können daher statt (5) auch schreiben, wenn wir zugleich an geeigneter Stelle von den n_1, n_2 zu den k_1, k_2 übergehen:

$$M^2 = |C|^2\, |n_1 - n_2|^2 \frac{k_1^2 - k_2^2}{k_1^2 + k_2^2 - 2\, k_1\, k_2 \cos\alpha}. \tag{6}$$

Wir stellen diese Gleichung in einem Polar-Diagramm dar, indem wir $M^2 / |C|^2\, |n_1 - n_2|^2$ als Radius-Vektor zum Winkel α auftragen. Dadurch entsteht eine Ellipse, wie der Vergleich mit der bekannten Fokal-Gleichung der Ellipse in Polar-Koordinaten

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos\alpha}{a\,(1 - \varepsilon^2)} \tag{6a}$$

unmittelbar zeigt. Als Exzentrizität bzw. als große und kleine Achse ergibt sich aus (6) und (6a)

$$\varepsilon = \frac{2\, k_1\, k_2}{k_1^2 + k_2^2}, \qquad a = \frac{k_1^2 + k_2^2}{k_1^2 - k_2^2}, \qquad b = 1. \tag{7}$$

Wir erhalten also einen Kreis für $k_2/k_1 = 0$ (kurzwellige Grenze des Brems-Spektrums), eine zur Geraden ausgeartete Ellipse für $k_2/k_1 \to 1$ (langwellige Grenze des Brems-Spektrums), eine Ellipse der Exzentrizität $\varepsilon = \frac{4}{5}$ für $k_2/k_1 = \frac{1}{2}$. Diese drei Fälle zeigt Fig. 34.

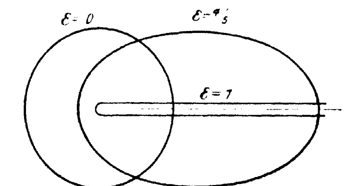


Fig. 34. Winkelverteilung der austretenden Elektronen bei gegebener Geschwindigkeits-Minderung k_2/k_1.

Unsere Figur unterrichtet uns bei vorgegebenem Verhältnis k_2/k_1 (vorgegebener Geschwindigkeits-Minderung) über die Winkel-Verteilung der emittierten Elektronen. Lassen wir bei festgehaltenem Winkel α das Verhältnis k_2/k_1 variieren, so erhalten wir für jedes α ein Geschwindigkeits-Spektrum der Elektronen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß ein solches durch magnetische Ablenkung und geeignete Zähler-Vorrichtung beobachtet werden könnte.

Wenn man über das Spektrum integriert, d. h. nach der Gesamtzahl der in gegebener Richtung emittierten Elektronen fragt, so stößt man auf eine Konvergenz-Schwierigkeit, die von der langwelligen Grenze $k_2 = k_1$ herrührt, also die verschwindend wenig gebremsten Elektronen betrifft. Mit dieser beschäftigen sich die in Anm. 1, S. 521 zitierten Arbeiten.

Um die Kurven unserer Fig. 34 auf absolutes Maß zu bringen, haben wir noch die Faktoren $|C|^2\,|n_2 - n_1|^2$ in Gl. (6) sowie die Normierungs-Faktoren aus (3. 11) bzw. (3. 16a) zu berucksichtigen.

Die in diesem Paragraphen behandelten Fragen sind vollständiger von O. Scherzer in seiner S. 501 zitierten Dissertation behandelt. Unsere Näherungsformel (6) ist zuerst von Mott[1]) abgeleitet worden.

§ 5

Der gesamte Strahlungsverlust

Während in § 3 die Berechnung der Ausstrahlung fur eine gegebene Richtung ϑ, φ nur mit mehr oder minder groben Vernachlässigungen gelang, wollen wir jetzt zeigen, daß es eine Größe gibt, die sich ohne Vernachlässigung berechnen läßt und die bemerkenswerterweise eine besonders einfache dynamische Bedeutung hat. Wir nennen sie den „gesamten Strahlungsverlust" und definieren sie folgendermaßen:

In § 3, Gl. (9) betrachteten wir

$$J = \int (M_\vartheta^2 + M_\varphi^2)\, d\omega_{\alpha\beta},$$

in § 4, Gl. (1)

$$S = \int (M_\vartheta^2 + M_\varphi^2)\, d\omega_{\vartheta\varphi}.$$

Jetzt soll es sich handeln um

$$W = \int\int (M_\vartheta^2 + M_\varphi^2)\, d\omega_{\alpha\beta}\, d\omega_{\vartheta\varphi} = \int J\, d\omega_{\vartheta\varphi} = \int S\, d\omega_{\alpha\beta}. \tag{1}$$

Diese Größe stellt bis auf einen Faktor den Energie-Verlust durch Ausstrahlung dar, den das einfallende Elektron bei allen moglichen Bremsprozessen erfährt, die unter gegebener Geschwindigkeits-Abnahme $v_1 \to v_2$, aber beliebigen Austrittswinkeln α, β stattfinden.

Knüpfen wir an das letzte Glied von (1) und an (4. 3) an, so haben wir

$$W = \frac{8\pi}{3} \int M^2\, d\omega_{\alpha\beta} \qquad \left\{ \begin{array}{l} M^2 = |M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2, \\ d\omega_{\alpha\beta} = \sin\alpha\, d\alpha\, d\beta. \end{array} \right. \tag{2}$$

Wir gehen auf Gl. (3. 16) zuruck, in welcher, wie wir wissen, J_1 von $|M_x|^2$, $\frac{1}{2} J_2$ von $|M_n|^2$, also von $|M_y|^2$ oder $|M_z|^2$ herruhrte. Statt dessen handelt

[1]) N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 255 (1931); vgl. auch das S. 392 zitierte Buch von Mott und Massey, S. 272.

es sich jetzt um $|M_y|^2$ und $|M_z|^2$. Zur Berechnung des Integrals (2) brauchen wir also nur in (3. 16) zu ersetzen $\frac{1}{2} J_2$ durch J_2. Dadurch entsteht

$$\int M^2 \, d\omega_{\alpha\beta} = 2\pi |C|^2 (J_1 + J_2). \tag{3}$$

Hier ist nach (3. 13)

$$J_1 + J_2 = \int_0^\pi \frac{\sin\alpha \, d\alpha}{(1-x)^2} \{ |(n_2 - n_1 \cos\alpha) F + (1 - \cos\alpha)(1 - x) F'|^2 + \sin^2\alpha \, |n_1 F + (1-x) F'|^2 \}. \tag{4}$$

Schreiben wir noch

$$F^* = G, \quad \frac{d}{dx} F^* = F'^* = G'. \tag{5}$$

so berechnen wir leicht

$$|(n_2 - n_1 \cos\alpha) F + (1 - \cos\alpha)(1 - x) F'|^2 = a FG + b (FG' - GF') + c F'G', \tag{6a}$$

$$\sin^2\alpha \, |n_1 F + (1 - x) F'|^2 = a_1 FG + b_1 (FG' - GF') + c_1 F'G'. \tag{6b}$$

Hier haben wir die Abkürzungen eingeführt

$$a = -(n_2 - n_1 \cos\alpha)^2, \quad a_1 = -\sin^2\alpha \, n_1^2,$$
$$b = 2 \sin^2\alpha/2 \, (n_2 - n_1 \cos\alpha)(1 - x), \quad b_1 = \sin^2\alpha \, n_1 (1 - x),$$
$$c = 4 \sin^4\alpha/2 \, (1 - x)^2, \quad c_1 = \sin^2\alpha \, (1 - x)^2.$$

Wir berechnen daraus, indem wir durchweg auf den Winkel $\alpha/2$ umrechnen:

$$a + a_1 = -(n_2 - n_1)^2 - 4 n_1 n_2 \sin^2\alpha/2,$$
$$b + b_1 = 2 (n_1 + n_2) \sin^2\alpha/2 \, (1 - x),$$
$$c + c_1 = 4 \sin^2\alpha/2 \, (1 - x)^2$$

oder, indem wir mittels (3. 13b) zu x übergehen:

$$a + a_1 = -(n_2 - n_1)^2 (1 - x),$$
$$b + b_1 = -\frac{(n_2 - n_1)^2}{n_1 n_2} \frac{n_1 + n_2}{2} x (1 - x),$$
$$c + c_1 = -\frac{(n_2 - n_1)^2}{n_1 n_2} x (1 - x)^2.$$

Die Summe von (6a, b) schreibt sich jetzt:

$$\frac{-(n_2 - n_1)^2}{n_1 n_2} (1 - x) \left\{ n_1 n_2 FG + \frac{n_1 + n_2}{2} x (FG' - GF') + x (1 - x) F'G' \right\}. \tag{7}$$

Beim Einsetzen in (4) entsteht, wenn wir $\sin\alpha \, d\alpha$ durch dx ausdrücken:

$$J_1 + J_2 = \frac{(n_1 - n_2)^4}{2 n_1^2 n_2^2} \left\{ n_1 n_2 \int FG \frac{dx}{1 - x} + \frac{n_1 + n_2}{2} \int (FG' - GF') \frac{x \, dx}{1 - x} + \int F'G' x \, dx \right\}. \tag{8}$$

Die Integrationen erstrecken sich von $x = 0$ bis

(8a) $$x = x_0 = -\frac{4\,n_1\,n_2}{(n_1 - n_2)^2}.$$

Sie lassen sich in Summa auf Grund der Differentialgleichungen, denen F und G genügen, ausführen.

Nach Kap. II, Gl. (2. 18) heißt die Differentialgleichung der hypergeometrischen Funktion, allgemein geschrieben:

(9) $$x\,(1-x)\,F'' + \big(\gamma - (\alpha + \beta + 1)\,x\big)\,F' - \alpha\,\beta\,F = 0.$$

Das ergibt in unserem Falle ($\alpha = -n_1$, $\beta = -n_2$, $\gamma = 1$):

(9a) $$x\,(1-x)\,F'' + \big(1 - (1 - n_1 - n_2)\,x\big)\,F' - n_1\,n_2\,F = 0$$

und für G ($\alpha = +n_1$, $\beta = +n_2$, $\gamma = 1$):

(9b) $$x\,(1-x)\,G'' + \big(1 - (1 + n_1 + n_2)\,x\big)\,G' - n_1\,n_2\,G = 0.$$

Durch Multiplikation von (9a) mit G, von (9b) mit F und Addition folgt:

(10) $$x\,(1-x)\,(F G'' + G F'') + (1-x)\,(F G' + G F') \\ - (n_1 + n_2)\,x\,(F G' - G F') - 2\,n_1\,n_2\,F G = 0.$$

Wir schreiben hierfür:

(10a) $$x\,(F G'' + G F'') + F G' + G F' \\ = (n_1 + n_2)\,\frac{x}{1-x}\,(F G' - G F') + 2\,n_1\,n_2\,\frac{F G}{1-x}.$$

Andererseits gilt die unmittelbar verständliche Identität:

(10b) $$x\,(F G'' + G F'') + G F' + G F' \\ = \frac{d}{d\,x}\,x\,(F G' + G F') - 2\,x\,F' G'.$$

Durch Vergleich der rechten Seiten von (10a, b) folgt nun:

$$n_1\,n_2\,\frac{F G}{1-x} + \frac{n_1 + n_2}{2}\,\frac{x}{1-x}\,(F G' - G F') + x\,F' G' \\ = \frac{1}{2}\,\frac{d}{d\,x}\,x\,(F G' + G F').$$

Integrieren wir dies von 0 bis x_0, so entsteht links genau die $\{\,\}$ aus Gl. (8). Rechts ergibt sich

$$\frac{x_0}{2}\,(F G' + G F')_{x_0} = \frac{x_0}{2}\,\frac{d}{d\,x_0}\,|F\,(x_0)|^2.$$

Einsetzen in (8) liefert daher

(11) $$J_1 + J_2 = \frac{(n_1 - n_2)^4}{4\,n_1^2\,n_2^2}\,x_0\,\frac{d}{d\,x_0}\,|F\,(x_0)|^2 = -\frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1\,n_2}\,\frac{d}{d\,x_0}\,|F(x_0)|^2$$

Dieser Ausdruck stimmt, wenn man das in F vorkommende Produkt $n_1 n_2$ als kleine Größe behandelt und von den n_1, n_2 zu den k_1, k_2 übergeht, vollständig überein mit der Summe der beiden Ausdrücke (3. 14), wodurch unsere damalige Näherungs-Rechnung kontrolliert wird.

Zugleich mit $J_1 + J_2$ ist nun auch nach (2) und (3) der Strahlungsverlust W durch eine **geschlossene Formel** dargestellt. Sie lautet, wenn man noch die Normierungsfaktoren[1]) aus Gl. (3. 16a) hinzufügt:

$$(12) \quad W = \frac{e^2}{c^3}\left(\frac{h}{m}\right)^2\left(\frac{Z}{a}\right)^2 \frac{d\nu}{(e^{2\pi|n_1|}-1)(1-e^{-2\pi|n_2|})}\frac{x_0}{k_1^2}\frac{d}{dx_0}|F(x_0)|^2.$$

Diese Gleichung ist vom Standpunkt der Matrix-Elemente aus streng gültig für das ganze Spektrum und für alle Härten der einfallenden und austretenden Elektronen. Ihre Einfachheit und Allgemeinheit hängt offenbar zusammen mit der einfachen dynamischen Bedeutung von W als gesamtem Strahlungsverlust und steht im Gegensatz zu der Komplikation der Formeln, durch die wir in § 3 die erst durch Wahl des willkürlichen Beobachtungswinkels ϑ, φ definierte Intensität J annähern mußten.

§ 6

Retardierung und Voreilung

Die zweite Stufe der Näherung gegenüber der Methode der Matrix-Elemente ist bei harter Strahlung die Methode des Vektor-Potentials, Kap. I, § 8. Das ausgestrahlte Feld berechnet sich nach dieser Methode, von Faktoren abgesehen, durch das Integral aus Gl. (21), S. 64:

$$(1) \qquad \mathfrak{E} = \int \vec{j}_{\perp}\, e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})}\, d\tau.$$

Hier ist $\varkappa$ wie in (2. 2) die Wellenzahl der Ausstrahlung

$$(1a) \qquad \varkappa = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{h}{2mc}(k_1^2 - k_2^2).$$

$\vec{j}$ ist die Stromverteilung beim Übergang vom Zustande 1 (einfallendes Elektron der Wellenzahl k_1) zum Zustande 2 (in der Richtung $\alpha\,\beta$ austretendes Elektron von der Wellenzahl k_2). Nach Gl. (15) von S. 51 ist $\vec{j}$ gegeben durch[2])

$$(2) \qquad \vec{j} = \frac{h}{2im}(\psi_2^* \operatorname{grad} \psi_1 - \psi_1 \operatorname{grad} \psi_2^*).$$

[1]) Der Faktor r^2 im Nenner von (3. 16a) ist fortzulassen, weil wir in (1) W als Ausstrahlung durch die Kugel vom Radius $r = 1$ definiert haben.

[2]) In der zitierten Gleichung haben wir, um in Übereinstimmung mit Gl. (1) des Textes zu sein, den Zeitfaktor weggelassen, ebenso das dortige Glied mit $\mathfrak{A}$, weil unser Kernfeld nur aus dem Coulomb-Potential $V = Ze^2/r$ besteht.

In (1) handelt es sich hiernach um die Auswertung der beiden Integrale

$$(3)\quad \begin{cases} I = \int \psi_2^* \operatorname{grad} \psi_1 e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau, \\ II = \int \psi_1 \operatorname{grad} \psi_2^* e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau, \end{cases}$$

oder vielmehr um diejenigen Teile $I_\perp, II_\perp$ dieser Vektorgrößen, die senkrecht zur Beobachtungsrichtung stehen. Fur diese gilt:

$$(3a)\quad II_\perp = -I_\perp, \quad (I - II)_\perp = 2 I_\perp.$$

Durch partielle Integration folgt nämlich (bei Fortlassung eines uber das Unendliche zu erstreckenden Oberflächen-Integrals):

$$II = -\int \psi_2^* \operatorname{grad} \{\psi_1 e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\mathfrak{n})}\} d\tau$$
$$= -\int \psi_2^* \operatorname{grad} \psi_1 e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau + i\varkappa\mathfrak{n} \int \psi_2^* \psi_1 e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau.$$

Der zweite Summand rechts hat die Richtung von $\mathfrak{n}$, fallt also bei der Bildung der in (3a) gemeinten Komponenten fort. Die vorstehende Gleichung ist daher mit der ersten Gl. (3a) identisch. Die zweite Gl. (3a) ist eine arithmetische Folge der ersten.

Wegen der zweiten Gl. (3a) konnen wir nun statt (1) schreiben

$$(4)\quad \mathfrak{E} = \int \psi_2^* \operatorname{grad} \psi_1 e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau,$$

wobei wir wie oben von Faktoren abgesehen haben, die hier zunächst nicht interessieren. Naturlich ist unter grad wieder zu verstehen $\operatorname{grad}_\perp$. Man vergleiche mit dieser Gl. (4) die Gl. (2. 20b) fur das Matrixelement M und bemerke, daß das Integral in (4) von demjenigen in (2. 20b) sich nur durch die Retardierung unterscheidet.

Wir wunschen wie in § 2, S. 507 den Gradienten vor das Integral zu ziehen. Zu dem Ende gehen wir von dem Gradienten nach dem Radius-Vektor $\mathfrak{r}$ uber zu dem Gradienten nach der Wellenzahl $\vec{k}_1$ und benutzen die Umformung[1]) (2. 20d)

$$(5)\quad \operatorname{grad} \psi_1 = i\vec{k}_1 \psi_1 - \frac{k_1}{r} e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{k_1} L_{n_1}(\varrho_1).$$

Beim Einsetzen in (4) entsteht aus dem zweiten Term rechts von (5), wenn wir zugleich fur ψ_2^* die Darstellung (2. 5) einsetzen:

$$(6)\quad \mathfrak{E}_2 = -k_1 \int e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \varkappa\mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \operatorname{grad}_{k_1} \{L_{n_1}(\varrho_1) L_{n_2}(\varrho_2)\} \frac{d\tau}{r}.$$

---

[1]) Wir erinnern an die dort getroffene Verabredung, daß die Differentiation nach k_1 sich nicht auf n_1 erstrecken soll, sondern nur auf das explizite Vorkommen von k_1.

Hier haben wir den von k_1 unabhängigen Faktor L_{n_2} (ϱ_2) bereits unter das Zeichen des Gradienten gesetzt. Um dieses vollends vor das Integral ziehen zu können, führen wir im Exponenten von e, unter Abänderung der Definition (2. 21a) das Symbol ein

$$q = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \varkappa\, \mathfrak{n}, \tag{6a}$$

welches bei der Differentiation nach $\vec{k}_1$ als konstant behandelt werden soll. Wir können dann statt (6) schreiben

$$\mathfrak{E}_2 = -k_1 \operatorname{grad}_{k_1} X. \tag{6b}$$

Die hier eingeführte Abkürzung X ist, abgesehen von der Bedeutung von q, die gleiche wie in (2. 8a), nämlich

$$X = \int e^{i(\vec{q}\,\mathfrak{r})} L_{n_1}(\varrho_1)\, L_{n_2}(\varrho_2)\, \frac{d\tau}{r}. \tag{6c}$$

Wir haben aber noch den ersten Term der rechten Seite von (5) zu berücksichtigen, welcher, in (4) eingesetzt, liefert

$$\mathfrak{E}_1 = i\,\vec{k}_1 \int \psi_1\, \psi_2^*\, e^{-i\varkappa(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})}\, d\tau. \tag{7}$$

Dieses Integral verschwindet für $\varkappa = 0$ wegen der Orthogonalität von ψ_1 und ψ_2, so daß es in § 2 nicht in Betracht kam. Natürlich ist von dem Vektor $\vec{k}_1$ in (7), ebenso wie von dem Vektor grad in (6b), nur der zu $\mathfrak{n}$ senkrechte Teil zu nehmen.

Um $\mathfrak{E}_1$ zu berechnen, führen wir in (6c) einen zu Null gehenden Parameter ε ein und definieren

$$Z = \int e^{i(\vec{q}\,\mathfrak{r}) + i\varepsilon r)} L_{n_1}(\varrho_1)\, L_{n_2}(\varrho_2)\, \frac{d\tau}{r}. \tag{7a}$$

Wir haben dann ersichtlich

$$\mathfrak{E}_1 = \vec{k}_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = 0}. \tag{7b}$$

Als Darstellung von Z können wir Gl. (2. 9) für X benutzen, wenn wir darin die Definition (2. 10) von K_0 abändern in

$$K_0 = i\{k_1 v + k_2 u\} - i\varepsilon,$$

während die Definition von K_1 ungeändert bleibt. Dadurch entsteht statt (2. 12a), wenn man das Glied ε^2 fortläßt, das im Limes $\varepsilon = 0$ auch nach der Differentiation nach ε keinen Beitrag liefert,

$$U = 2(\vec{q}\,\vec{k}_1) + 2\varepsilon k_1 - 2\{k_1 k_2 + (\vec{k}_1 \vec{k}_2)\}\, u,$$

$$U v_0 = +2\{(\vec{q}\,\vec{k}_2) - \varepsilon k_2\}\, u - q^2.$$

Die beiden letzten Ausdrücke unterscheiden sich von (2. 12a) nur dadurch, daß ersetzt ist

$$(8)\qquad \begin{cases} (\vec{q}\,\vec{k}_1) \text{ durch } (\vec{q}\,\vec{k}_1) + \varepsilon\, k_1, \\ (\vec{q}\,\vec{k}_2) \text{ durch } (\vec{q}\,\vec{k}_2) - \varepsilon\, k_2. \end{cases}$$

In derselben Weise sind dann auch die Werte (2. 15) und (2. 16a) für u_2, u_3 und y abzuändern. Schließlich erhält man fur Z dieselbe Darstellung wie für X in (2. 19), nämlich

$$(9)\qquad Z = BF(-n_1, -n_2, 1, y)$$

mit den gegen (2. 19a) und (2. 16a) abgeänderten Werten

$$(9\text{a})\qquad B = 4\pi\, \frac{\{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1) - 2\varepsilon k_1\}^{n_1}\, \{q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2) - 2\varepsilon k_2\}^{n_2}}{q^{2(n_1+n_2+1)}},$$

$$(9\text{b})\qquad y = 2\, \frac{q^2\{k_1 k_2 + (\vec{k}_1\vec{k}_2)\} - 2\{(\vec{q}\,\vec{k}_1) + \varepsilon k_1\}\{\vec{q}\,\vec{k}_2 - \varepsilon k_2\}}{\{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1) - 2\varepsilon k_1\}\{q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2) - 2\varepsilon k_2\}}.$$

Wir können dieselben Werte B und y aber auch fur die Auswertung von X in (6b) benutzen, da sie ja fur $\varepsilon = 0$ in die dort gemeinten Werte (2. 19a), (2. 16a) ubergehen. Führen wir daraufhin noch das Differentiations-Symbol ein

$$(10)\qquad \text{Grad} = \text{grad}_{k_1} - \frac{\vec{k}_1}{k_1}\frac{\partial}{\partial\varepsilon},$$

so können wir $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ zusammenfassen zu

$$(10\text{a})\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_2 + \mathfrak{E}_1 = -k_1 \,\text{Grad}\{BF(y)\},$$

mit der Verabredung, daß nach Ausführung von Grad zu setzen ist

$$(10\text{b})\qquad \varepsilon = 0, \quad \vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \varkappa\, \mathfrak{n}.$$

Die in (10a) vorgeschriebene Differentiation liefert nach dem Vorbilde von (2. 23)

$$(11)\quad \text{Grad}\{BF(y)\} = AF(x)\,\text{Grad}\log B + AF'(x)\, x\,\text{Grad}\log y.$$

Hier sind unter A und x diejenigen Werte verstanden, die sich aus (9a, b) ergeben, wenn man ε und $\vec{q}$ aus (10b) einsetzt.

Wir bilden zunächst den in (11) vorkommenden Faktor Grad log B. Wegen (9a) und (10) ergibt sich für $\varepsilon \to 0$:

$$(11\text{a})\qquad \text{Grad}\log B = \frac{2n_1(-\vec{q} + \vec{k}_1)}{q^2 - 2(\vec{q}\,\vec{k}_1)} + \frac{2n_2 k_2}{k_1}\,\frac{\vec{k}_1}{q^2 + 2(\vec{q}\,\vec{k}_2)}.$$

Wir benutzen im zweiten Term die Beziehung $n_2 k_2 = n_1 k_1$ und setzen im Zähler des ersten Terms

$$-\vec{q} + \vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \varkappa \mathfrak{n} = \vec{k}_2,$$

letzteres mit Rucksicht darauf, daß wir ja in (10a) und daher auch in (11) schließlich nur die zu $\mathfrak{n}$ senkrechte Komponente beizubehalten haben. Dadurch vereinfacht sich (11a) zu

$$\text{(11b)} \qquad \operatorname{Grad} \log B = 2 n_1 \left(\frac{\vec{k}_2}{q^2 - 2(\vec{q}\vec{k}_1)} + \frac{\vec{k}_1}{q^2 + 2(\vec{q}\vec{k}_2)} \right).$$

Setzt man hier noch die leicht zu verifizierenden Ausdrucke ein

$$\text{(11c)} \qquad \begin{cases} q^2 - 2(\vec{q}\vec{k}_1) = -k_1^2 + k_2^2 + \varkappa^2 + 2\varkappa(\vec{k}_2 \mathfrak{n}), \\ q^2 + 2(\vec{q}\vec{k}_2) = k_1^2 - k_2^2 + \varkappa^2 - 2\varkappa(\vec{k}_1 \mathfrak{n}), \end{cases}$$

so sieht man, daß (11b), wie es sein muß, fur $\varkappa = 0$ in (2. 23b) übergeht.

Die Ausdrucke (11c) lassen sich noch vereinfachen, wenn man $\varkappa^2$ vernachlässigt, was bei unserer nicht-relativistischen Rechnung konsequent ist. Indem man $\varkappa$ aus (1a) einsetzt, erhält man

$$\text{(11d)} \qquad \begin{cases} q^2 - 2(\vec{q}\vec{k}_1) = -(k_1^2 - k_2^2)(1 - \beta_2 \cos\Theta), \\ q^2 + 2(\vec{q}\vec{k}_2) = (k_1^2 - k_2^2)(1 - \beta_1 \cos\vartheta). \end{cases}$$

Hier ist gesetzt $\beta_1 = v_1/c$, $\beta_2 = v_2/c$, $\vartheta = \measuredangle(\vec{v}_1, \mathfrak{n})$, $\Theta = \measuredangle(\vec{v}_2, \mathfrak{n})$. Offenbar gilt:

$$\text{(11e)} \qquad \cos\Theta = \cos\vartheta \cos\alpha + \sin\vartheta \sin\alpha \cos(\varphi - \beta);$$

wir merken noch als Folge von (10b) an ($\varkappa^2$ vernachlässigt):

$$\text{(11f)} \qquad q^2 = k_1^2 + k_2^2 - 2 k_1 k_2 \cos\alpha - (k_1^2 - k_2^2)(\beta_1 \cos\vartheta - \beta_2 \cos\Theta).$$

Durch Einsetzen von (11d) in (11b) folgt

$$\text{(12)} \qquad \operatorname{Grad} \log B = \frac{2 n_1}{k_1^2 - k_2^2} \left(\frac{\vec{k}_1}{1 - \beta_1 \cos\vartheta} - \frac{\vec{k}_2}{1 - \beta_2 \cos\Theta} \right).$$

Der Vollständigkeit wegen wäre noch die in (11) vorkommende Größe $\operatorname{Grad} \log y$ zu berechnen. Wir geben sogleich das Resultat an:

$$\text{(13)} \quad \operatorname{Grad} \log y = \frac{2 k_2}{k_1^2 - k_2^2} \left(\frac{\vec{k}_1}{k_1(1 - \beta_1 \cos\vartheta)} - \frac{\vec{k}_2}{k_2(1 - \beta_2 \cos\Theta)} \right) \frac{1 - x}{x}.$$

Indem man nun (12) und (13) in (11) einsetzt, erhält man mittels (10a) die allgemeine Darstellung des ausgestrahlten Feldes.

Wir wollen uns aber hier auf hinreichend harte einfallende Strahlung beschränken und dementsprechend wie in (8. 13a) setzen $F = 1$, $F' = 0$. Dann ergibt sich aus (10a) und (12) einfach

$$\mathfrak{E} = -\frac{2 k_1 n_1}{k_1^2 - k_2^2} A \left(\frac{\vec{k}_1}{1 - \beta_1 \cos\vartheta} - \frac{\vec{k}_2}{1 - \beta_2 \cos\Theta}\right). \tag{14}$$

Wir zerlegen $\mathfrak{E}$ in $\mathfrak{E}_\vartheta$ und $\mathfrak{E}_\varphi$ nach den Richtungen des wachsenden ϑ und φ, bilden also nach den Gln. (2. 28) und (2. 29)

$$(\vec{k}_1 \mathfrak{e}_\vartheta) = -\sin\vartheta\, k_1, \quad (\vec{k}_1 \mathfrak{e}_\varphi) = 0,$$
$$(\vec{k}_2 \mathfrak{e}_\vartheta) = \left(-\sin\vartheta\cos\alpha + \cos\vartheta\sin\alpha\cos(\varphi - \beta)\right) k_2,$$
$$(\vec{k}_2 \mathfrak{e}_\varphi) = -\sin\alpha\sin(\varphi - \beta)\, k_2.$$

Daraus folgt

$$(14\text{a}) \begin{cases} \mathfrak{E}_\varphi = -\dfrac{2 k_1 k_2 n_1}{k_1^2 - k_2^2} A \dfrac{\sin\alpha\sin(\varphi - \beta)}{1 - \beta_2\cos\Theta}, \\ \mathfrak{E}_\vartheta = \dfrac{2 k_1 k_2 n_1}{k_1^2 - k_2^2} A \left(\dfrac{k_1}{k_2}\dfrac{\sin\vartheta}{1 - \beta_1\cos\vartheta} - \dfrac{\sin\vartheta\cos\alpha - \cos\vartheta\sin\alpha\cos(\varphi - \beta)}{1 - \beta_2\cos\Theta}\right) \end{cases}$$

Hier ist nach (9a), da ja n_1 und n_2 rein imaginäre Größen sind

$$|A|^2 = |B|^2_{\lambda=0} = \left(\frac{4\pi}{q^2}\right)^2 \tag{15}$$

und daher mit Rücksicht auf (11f) bei Vernachlässigung höherer Potenzen von β_1 und β_2

$$(15\text{a}) \quad |A|^2 = \frac{16\pi^2}{(k_1^2 + k_2^2 - 2 k_1 k_2 \cos\alpha)^2}$$
$$\left\{1 + 2\frac{k_1^2 - k_2^2}{k_1^2 + k_2^2 - 2 k_1 k_2 \cos\alpha}(\beta_1\cos\vartheta - \beta_2\cos\Theta)\right\}.$$

Am einfachsten gestaltet sich die weitere Rechnung für die kurzwellige Grenze $k_2 = 0$, $\beta_2 = 0$. Die erste Gl. (14a) liefert dann

$$|\mathfrak{E}_\varphi|^2 = 0. \tag{16}$$

Dies besagt, daß die Ausstrahlung nach der Richtung der wachsenden ϑ vollständig polarisiert ist, was mit der aus (8. 15) für unseren Grenzfall gezogenen Folgerung übereinstimmt. Die zweite Gl. (14a) liefert einfach:

$$|\mathfrak{E}_\vartheta|^2 = C\frac{\sin^2\vartheta}{(1 - \beta_1\cos\vartheta)^4}, \quad C = \frac{64\pi^2 |n_1|^2}{k_1^4}. \tag{17}$$

Die Ausstrahlung wird also für unseren Grenzfall, innerhalb des Genauigkeitsgrades unserer Näherung, von der Austrittsrichtung α, β des Elektrons unabhängig, so daß wir haben:

$$\int |\mathfrak{E}_\vartheta|^2 \, d\omega_{\alpha\beta} = 4\pi |\mathfrak{E}_\vartheta|^2.$$

Der Ausdruck (17) ist mithin auch proportional mit der pro Frequenz-Element $d\nu$ berechneten spezifischen Intensität J. Wir finden so bemerkenswerterweise für die Voreilung der Photonen bei harter primärer Kathodenstrahlung formal dasselbe Gesetz, wie für die Voreilung der Photo-Elektronen bei harter primärer Röntgenstrahlung, s. Gl. (VI. 1. 4) mit $\varphi = 0$, so daß wir für die graphische Darstellung unserer jetzigen (J, ϑ)-Abhängigkeit direkt auf die frühere Fig. 26 verweisen können.

Insbesondere untersuchen wir die Lage des Maximums der Ausstrahlung. Aus der Bedingung

$$\frac{d}{d\vartheta} \frac{\sin^2\vartheta}{(1-\beta_1\cos\vartheta)^4} = 0$$

ergibt sich unmittelbar

$$\cos\vartheta = 2\beta_1 \frac{\sin^2\vartheta}{1-\beta_1\cos\vartheta}. \tag{18}$$

In nullter Näherung (ohne Retardierung, § 3) lag das Maximum bei $\vartheta = \pi/2$, wie bei der reinen Dipol-Strahlung. Setzen wir diese nullte Näherung rechts in (18) ein, so folgt als erste Näherung

$$\cos\vartheta = 2\beta_1. \tag{18a}$$

Wir haben eine Voreilung des Maximums, die mit der Geschwindigkeit der einfallenden Kathodenstrahlen wächst. Benutzen wir andrerseits diese erste Näherung rechts in (18), so berechnen wir, indem wir eigentlich den Genauigkeitsgrad unserer Rechnung überschreiten, als zweite Näherung, bei Entwicklung nach β^2,

$$\cos\vartheta = 2\beta_1(1-2\beta_1^2). \tag{18b}$$

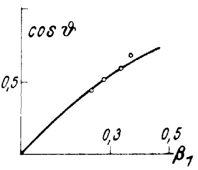


Fig. 35. Voreilung des Maximums für die kurzwellige Grenze als Funktion von $\beta_1 = v_1/c$, verglichen mit Beobachtungen ○ von Kulenkampff.

In Fig. 35 ist unsere zweite Näherung eingezeichnet. Die kleinen Kreise bedeuten Beobachtungen von Kulenkampff (vgl. das Zitat auf S. 495), die bei verschiedenen Spannungen jeweils nahe an der kurzwelligen Grenze des Spektrums gemacht waren. Sie werden bestätigt durch Beobachtungen von Böhm[1]) an noch dünneren Folien.

[1]) K. Böhm, Physikal. Zeitschr. **38**, 334 (1937); Dissertation Jena, Ann. d. Phys. **33**, 315 (1938) Er bestätigt auch die schon von Kulenkampff be-

Andrerseits wird die in Gl. (18) enthaltene Tatsache, daß die Voreilung von dem Material der Antikathode unabhängig ist, von Determann[1] (halbkugelförmige, im Mittelpunkt beschossene Antikathode aus Be, C, Al) erhärtet. Der Grund hiervon ist offenbar der, daß die Voreilung eine durch die Retardierung bedingte kinematische Erscheinung ist. Dies spiegelt sich wieder in der sehr einfachen Form der hierfür maßgebenden Gl. (18), sowie darin, daß die Voreilung schon lange vor der Wellenmechanik auf klassischem Wege (vgl. S. 495) im wesentlichen richtig erklärt werden konnte.

§ 7

Extrem harte Strahlen, Diracsche Theorie erster Näherung

Wir denken uns die Diracschen Eigenfunktionen sowohl des Anfangs- wie des Endzustandes im Sinne von Kap. V, § 8 nach Potenzen von αZ entwickelt und behalten nur das erste Korrektionsglied mit αZ bei. Wenn gleichzeitig die Geschwindigkeiten sowohl des einfallenden wie des austretenden Elektrons extrem groß sind, so wird nach Gl. (V. 8. 22) n von der Ordnung αZ, so daß wir höhere Potenzen von n_1 (Anfangszustand) und n_2 (Endzustand) konsequenterweise vernachlässigen werden. Wir stellen uns damit auf den Standpunkt der Bornschen Näherung, wollen uns aber nicht wie die S. 501 genannten Autoren, auf die allgemeine Theorie dieser Näherung, vgl. Kap. V, § 5, stutzen, sondern uns lieber die expliziten Formeln aus Kap. V, § 8 zunutze machen. Dadurch werden wir die γ-Reduktionen etwas abkurzen, mussen dafur aber andrerseits einige einfache Integrationen in Kauf nehmen, die bei der eigentlichen Bornschen Methode in Fourierscher Weise erledigt werden können.

Demnach beschreiben wir den Anfangszustand, das einfallende Elektron, durch die Gl. (V. 8. 24a)

$$\text{(1)} \quad \left\{ \begin{aligned} \psi_1 &= e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})} \left\{ 1 - \frac{\beta_1}{2r} \gamma_4 \left(\vec{\gamma} \frac{\partial}{\partial \vec{k}_1} \right) \right\} L_{n_1}(\varrho_1)\, \Gamma_1, \\ \varrho_1 &= i\left(k_1 r - (\vec{k}_1 \mathfrak{r})\right). \end{aligned} \right.$$

merkte Tatsache, daß die Voreilung in einigem Abstand von der kurzwelligen Grenze noch größer ist als an der Grenze selbst, was sich ebenfalls wellenmechanisch nachrechnen laßt und in der S. 499 zitierten Arbeit des Verf., Fig. 11, bereits angezeigt war.

[1]) H. Determann, Ann. d. Phys. **30**, 481 (1937); Dissertation Danzig.

und den adjungierten Endzustand, das gebremste Elektron, durch die Gl. (V. 8. 26a) unter Berücksichtigung der Vertauschung (VI. 4. 2a)

$$\text{(2)} \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\psi}_2 &= \overline{\Gamma}_2 e^{-i(\vec{k}_2 \mathfrak{r})} \left\{1 + \frac{\beta_2}{2r} \gamma_4 \left(\vec{\gamma} \frac{\partial}{\partial \vec{k}_2}\right)\right\} L_{n_2}(\varrho_2), \\ \varrho_2 &= i\left(k_2 r + (\vec{k}_2 \mathfrak{r})\right). \end{aligned} \right.$$

Γ_1 und Γ_2 sind die γ-abhängigen Bestandteile zweier zu $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ gehörenden Lösungen der kräftefreien Dirac-Gleichung entsprechend S. 419.

Zur Abkurzung setzen wir

$$\text{(3)} \quad \left\{ \begin{aligned} \psi_1 &= e^{i(\vec{k}_1 \mathfrak{r})} \{a_1 + \gamma_4 (\vec{\gamma} \vec{b}_1)\} \Gamma_1, \\ \overline{\psi}_2 &= \overline{\Gamma}_2 e^{-i(\vec{k}_2 \mathfrak{r})} \{a_2 + \gamma_4 (\vec{\gamma} \vec{b}_2)\}; \end{aligned} \right.$$

$$\text{(4)} \quad \left\{ \begin{aligned} a_1 &= L_{n_1}(\varrho_1), & \vec{b}_1 &= -\frac{\beta_1}{2r} \frac{\partial}{\partial \vec{k}_1} L_{n_1}(\varrho_1), \\ a_2 &= L_{n_2}(\varrho_2), & \vec{b}_2 &= +\frac{\beta_2}{2r} \frac{\partial}{\partial \vec{k}_2} L_{n_2}(\varrho_2). \end{aligned} \right.$$

Die $\vec{b}$ sind, wie wir wissen, Korrektionsglieder von der Ordnung αZ, so daß ihr Produkt vernachlässigt werden kann.

A. Ausdrücke für Strom und Ausstrahlung

Wir bilden nun den retardierten Diracschen Strom

$$\text{(5)} \quad \Gamma_0 \vec{\jmath} = i c e \overline{\psi}_2 \vec{\gamma} \psi_1 e^{-i(\vec{\varkappa} \mathfrak{r})}$$

und den dazu adjungierten Ausdruck

$$\text{(5a)} \quad \Gamma_0 \vec{\jmath}^* = i c e \overline{\psi}_1 \vec{\gamma} \psi_2 e^{i(\vec{\varkappa} \mathfrak{r})},$$

unter Γ_0 beispielsweise unseren gewöhnlichen selbstadjungierten und auf 1 normierten Nullteiler von S. 249 verstanden. Der Faktor ic auf der rechten Seite von (5) und (5a) entspricht der Gl. (IV. 3. 14), der Faktor e zeigt, daß es sich im folgenden um den Ladungsstrom [nicht wie in (IV. 3. 14) um den Teilchenstrom] handelt. $\vec{\varkappa}$ bedeutet die Wellenzahl der Ausstrahlung

$$\text{(6)} \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{\varkappa} &= \varkappa\, \mathfrak{n} \quad (\mathfrak{n} = \text{Ausstrahlungs-Richtung}), \\ \varkappa &= \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{E_1 - E_2}{\hbar c} \quad (\text{vgl. auch } (6.1\text{a})). \end{aligned} \right.$$

Beim Einsetzen von (3) in (5) und Integration über den Raum treten die Integrale auf

$$(7)\qquad \begin{cases} J = \int a_1 a_2 e^{i(\vec{K}\,\mathfrak{r})} d\tau, & \vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{\varkappa}, \\ \vec{J}_1 = \int a_2 \vec{b}_1 e^{i(\vec{K}\,\mathfrak{r})} d\tau, & \vec{J}_2 = \int a_1 \vec{b}_2 e^{i(\vec{K}\,\mathfrak{r})} d\tau. \end{cases}$$

Die beiden letzteren lassen sich nach (4) folgendermaßen schreiben:

$$(8)\qquad \vec{J}_1 = -\frac{\beta_1}{2}\frac{\partial}{\partial \vec{k}_1} X, \quad \vec{J}_2 = \frac{\beta_2}{2}\frac{\partial}{\partial \vec{k}_2} X,$$

$$(9)\qquad X = \int L_{n_1}(\varrho_1) L_{n_2}(\varrho_2) e^{i(\vec{K}\,\mathfrak{r})} \frac{d\tau}{r},$$

mit der Verabredung, daß $\vec{K}$ bei den in (8) vorgesehenen Differentiationen als Konstante zu behandeln ist.

Das Integral X trat bereits in (2. 8a) auf und wurde in (2. 19), (2. 19a) berechnet. Für unseren jetzigen Zweck ist $q = K$ zu nehmen und $n_1 \cdot n_2$ zu vernachlässigen, also $F = 1$ zu setzen. Daher wird

$$(9\,\mathrm{a})\qquad X = 4\pi \frac{\{K^2 - 2(\vec{K}\vec{k}_1)\}^{n_1}\,\{K^2 + 2(\vec{K}\vec{k}_2)\}^{n_2}}{K^{2(n_1+n_2+1)}}.$$

Bei der Differentiation nach k_1, k_2 treten die Faktoren n_1, n_2 auf. Die entstehenden Ausdrucke werden also klein von erster Ordnung in n_1, n_2, so daß in den bei n_1, n_2 stehenden Faktoren $n_1 = n_2 = 0$ zu setzen ist. Man erhält so aus (8) und (9a)

$$(10)\qquad \vec{J}_1 = \frac{4\pi\beta_1 n_1}{K^2}\frac{\vec{K}}{K^2 - 2(\vec{K}\vec{k}_1)}, \quad \vec{J}_2 = \frac{4\pi\beta_2 n_2}{K^2}\frac{\vec{K}}{K^2 + 2(\vec{K}\vec{k}_2)}.$$

Ähnlich läßt sich das Integral J in (7) zurückfuhren auf das in (6. 7a) definierte Integral Z. Es ist nämlich

$$J = -i\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}.$$

Man entnimmt daher aus (6. 9) und (6. 9a) (F ist wieder gleich 1, q gleich K zu setzen):

$$(11)\qquad J = \frac{8\pi i}{K^2}\left(\frac{k_1 n_1}{K^2 - 2(\vec{K}\vec{k}_1)} + \frac{k_2 n_2}{K^2 + 2(\vec{K}_1\vec{k}_2)}\right).$$

Wir vereinfachen die Nenner dieser Ausdrücke (10) und (11), wenn wir den Energiesatz für das Elektron 1 und 2, nämlich

$$(11\,\mathrm{a})\qquad \hbar^2 c^2 k_{1,2}^2 = E_{1,2}^2 - E_0^2.$$

und Gl. (6) für das Photon benutzen. Dadurch erhalten wir leicht nach der Definition (7) von K:

$$(12)\quad \begin{cases} \hbar^2 c^2 (K^2 - 2(\vec{K}\vec{k}_1)) = -2h\nu w_2, & w_2 = E_2 - \hbar c(\vec{k}_2 \mathfrak{n}), \\ \hbar^2 c^2 (K^2 + 2(\vec{K}\vec{k}_2)) = 2h\nu w_1, & w_1 = E_1 - \hbar c(\vec{k}_1 \mathfrak{n}). \end{cases}$$

Ferner haben wir nach der Bedeutung von n_1, n_2:

$$(13)\quad \beta_1 n_1 = \beta_2 n_2 = -i\alpha Z, \quad k_1 n_1 = -i\alpha Z \frac{E_1}{\hbar c}, \quad k_2 n_2 = -i\alpha Z \frac{E_2}{\hbar c}.$$

Führen wir schließlich noch statt $\vec{K}$ den beim Bremsprozeß auf den Kern übertragenen Impuls ein

$$(13a)\quad \mathfrak{P} = \hbar \vec{K},$$

so können wir statt (10) und (11) einfach schreiben

$$(14)\quad \vec{J}_1 = iC\frac{c\,\mathfrak{P}}{w_2}, \quad \vec{J}_2 = -iC\frac{c\,\mathfrak{P}}{w_1}, \quad J = 2C\left(\frac{E_2}{w_1} - \frac{E_1}{w_2}\right)$$

mit der Abkürzung

$$(14a)\quad C = \frac{2\pi\alpha Z}{h\nu}\frac{(\hbar c)^3}{c^2 P^2}.$$

Im Anschluß an (14) bemerken wir noch

$$(14b)\quad \vec{J}_1^* = -\vec{J}_1, \quad \vec{J}_2^* = -\vec{J}_2, \quad J^* = J.$$

Wenn wir nun aus dem Ausdruck (5) für den Strom das ausgestrahlte Feld berechnen wollen, so kommt es auf den zur Beobachtungs-Richtung $\mathfrak{n}$ senkrechten Anteil von γ an, den wir früher mit $\gamma_\perp$ bezeichnet haben. Wir setzen $\gamma_\perp = (\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})$, indem wir unter $\mathfrak{s}$ einen zu $\mathfrak{n}$ senkrechten Einheitsvektor verstehen, und bilden nach (3), (4), (5):

$$(15)\quad \begin{aligned} \Gamma_0(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s}) &= ice\,\overline{\psi_2}(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,\psi_1 e^{i(\vec{K}\mathfrak{r})} \\ &= ice\,\overline{\Gamma}_2\{a_2 + \gamma_4(\vec{\gamma}\vec{b}_2)\}(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\{a_1 + \gamma_4(\vec{\gamma}\vec{b}_1)\}\,e^{i(\vec{K}\mathfrak{r})}\,\Gamma_1 \end{aligned}$$

Es empfiehlt sich, $(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})$ in (15) über den dahinterstehenden Faktor hinüberzuschieben. Dazu erinnern wir an die Formeln

$$(15a)\quad (\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\gamma_4 = -\gamma_4(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s}), \quad (\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})(\vec{\gamma}\vec{b}) = -(\vec{\gamma}\vec{b})(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s}) + 2(\vec{b}\,\mathfrak{s}).$$

Wir erhalten dann aus (15)

$$(15b)\quad \begin{aligned} \Gamma_0(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s}) &= ice\,\overline{\Gamma}_2\{a_2 + \gamma_4(\vec{\gamma}\vec{b}_2)\}\{a_1 + \gamma_4(\vec{\gamma}\vec{b}_1)\}(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,e^{i(\vec{K}\mathfrak{r})}\,\Gamma_1 \\ &\quad - 2ice\,\overline{\Gamma}_2\{a_2 + \gamma_4(\vec{\gamma}\vec{b}_2)\}\gamma_4(\vec{b}_1\,\mathfrak{s})\,e^{i(\vec{K}\mathfrak{r})}\,\Gamma_1. \end{aligned}$$

Hieraus folgt durch Integration über den Raum, wenn Glieder mit $(\alpha Z)^2$ vernachlässigt werden:

$$(16)\qquad \Gamma_0 \int (\vec{j}\,\mathfrak{s})\,d\tau = i c e\,\overline{\Gamma}_2\,\{J + \gamma_4(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\}\,(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,\Gamma_1 - 2\,i c e\,\overline{\Gamma}_2\gamma_4(\vec{J}_1\,\mathfrak{s})\,\Gamma_1.$$

Der adjungierte Ausdruck ist mit Rücksicht auf (14b)

$$(16\,\text{a})\qquad \Gamma_0 \int (\vec{j}^*\,\mathfrak{s})\,d\tau = i c e\,\overline{\Gamma}_1(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,\{J + (\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\,\gamma_4\}\,\Gamma_2 - 2\,i c e\,\overline{\Gamma}_1(\vec{J}_1\,\mathfrak{s})\,\gamma_4\Gamma_2.$$

Durch Multiplikation von (16a) mit (16) entsteht [wir erinnern an die Normierung $\Gamma_0^2 = \Gamma_0$]

$$(17)\qquad \frac{-\Gamma_0}{c^2 e^2}\left|\int (\vec{j}\,\mathfrak{s})\,d\tau\right|^2 = \overline{\Gamma}_1(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,\{\mathrm{I}\}\,(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,\Gamma_1 - 2\,(\vec{J}_1\,\mathfrak{s})\,\overline{\Gamma}_1\,\{\mathrm{II}\}\,\Gamma_1 - 2\,(\vec{J}_1\,\mathfrak{s})\,\overline{\Gamma}_1\,\{\mathrm{III}\}\,\Gamma_1 + 4\,(\vec{J}_1\,\mathfrak{s})^2\,\overline{\Gamma}_1\,\{\mathrm{IV}\}\,\Gamma_1$$

mit den Abkurzungen

$$\begin{aligned}
\{\mathrm{I}\} &= \{J + (\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\,\gamma_4\}\,\Gamma_2\overline{\Gamma}_2\,\{J + \gamma_4(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\},\\
\{\mathrm{II}\} &= (\vec{\gamma}\,\mathfrak{s})\,\{J + (\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\,\gamma_4\}\,\Gamma_2\overline{\Gamma}_2\gamma_4,\\
\{\mathrm{III}\} &= \gamma_4\Gamma_2\overline{\Gamma}_2\,\{J + \gamma_4(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\}\,(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s}),\\
\{\mathrm{IV}\} &= \gamma_4\Gamma_2\overline{\Gamma}_2\gamma_4.
\end{aligned}$$

B. Summation über die beiden Spin-Richtungen des austretenden Elektrons

Wir denken uns in (17), also auch in den vorstehenden Definitions-Gleichungen {I} ... {IV}, die Summation uber die beiden Spin-Richtungen des austretenden Elektrons vorgenommen, die in Γ_2, $\overline{\Gamma}_2$ stecken. Es ergibt sich, wie wir etwas später zeigen werden:

$$(18)\qquad \sum \Gamma_2\overline{\Gamma}_2 = \frac{1}{2E_2}\,\{-i\hbar c\,(\vec{\gamma}\,\vec{k}_2) + \gamma_4 E_2 + E_0\}.$$

Damit berechnet man zunächst leicht

$$(19)\qquad 2E_2 \sum \{\mathrm{IV}\} = i\hbar c\,(\vec{\gamma}\,\vec{k}_2) + \gamma_4 E_2 + E_0.$$

Sodann multiplizieren wir {III} aus und bilden:

$$(20)\qquad 2E_2 \sum \{\mathrm{III}\} = \{E_2 J + E_2\gamma_4(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) + E_0\gamma_4 J + E_0(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) - i\hbar c\,J\gamma_4(\vec{\gamma}\,\vec{k}_2) + i\hbar c\,(\vec{\gamma}\,\vec{k}_2)\,(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\}\,(\vec{\gamma}\,\mathfrak{s}).$$

Aus (18) sieht man, daß $\sum \Gamma_2 \overline{\Gamma}_2$ selbstadjungiert ist. Daraus und aus (14b) folgt, daß {II} adjungiert ist zu — {III}. Wir schreiben den auf diese Weise aus (20) folgenden Ausdruck von {II} hin:

$$(20a)\quad 2E_2 \sum \{II\} = (\gamma\vec{\mathfrak{s}})\{E_2 J + E_2(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\gamma_4 + E_0\gamma_4 J + E_0(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) - i\hbar c J(\gamma\vec{k}_2)\gamma_4 + i\hbar c(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)(\gamma\vec{k}_2)\}.$$

Die Summe beider gibt wegen (15a)

$$(21)\quad E_2 \sum(\{II\} + \{III\}) = E_2 J(\gamma\vec{\mathfrak{s}}) + E_2\gamma_4(\mathfrak{s}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) + E_0(\mathfrak{s}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) - i\hbar c J\gamma_4(\vec{k}_2\mathfrak{s}) + i\hbar c[(\mathfrak{s}, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)(\gamma\vec{k}_2) + (\gamma\vec{\mathfrak{s}})(\vec{J}_1 + \vec{J}_2, \vec{k}_2) - (\vec{k}_2\mathfrak{s})(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)].$$

Schließlich haben wir $\sum$ {I} auszumultiplizieren:

$$(22)\quad 2E_2\sum\{I\} = -i\hbar c(\gamma\vec{k}_2)(J^2 + (\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2) + 2(JE_2 + i\hbar c(\vec{k}_2, \vec{J}_1 + \vec{J}_2))(\gamma, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) + \gamma_4\{E_2(J^2 - (\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2) + 2i\hbar c J(\vec{k}_2, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\} + E_0(J^2 + (\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2).$$

Die drei Ausdrucke (19), (21), (22) sind jetzt linear in den γ geworden und werden γ-frei [bis auf den gemeinsamen Normierungsfaktor Γ_0, den wir aber in den folgenden Ausdrucken (23) bis (28) unterdrucken werden], wenn man sie beiderseitig, vgl. (17), mit

$$\overline{\Gamma}_1 \ldots \Gamma_1 \quad \text{bez.} \quad \overline{\Gamma}_1(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\ldots(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\Gamma_1$$

multipliziert. Wir kennen vom relativistischen Photoeffekt her drei Beziehungen, Gl. (34) von S. 490, die sich in unseren jetzigen Bezeichnungen folgendermaßen schreiben:

$$(23)\qquad \overline{\Gamma}_1\Gamma_1 = \frac{E_0}{E_1}, \quad \overline{\Gamma}_1\gamma_4\Gamma_1 = 1, \quad \overline{\Gamma}_1\vec{\gamma}\Gamma_1 = \frac{-i\hbar c}{E_1}\vec{k}_1.$$

Heraus schließt man leicht auf die drei weiteren Beziehungen

$$(23a)\quad \overline{\Gamma}_1(\gamma\vec{\mathfrak{s}})(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\Gamma_1 = \frac{E_0}{E_1}, \quad \overline{\Gamma}_1(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\gamma_4(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\Gamma_1 = -1,$$

$$\overline{\Gamma}_1(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\vec{\gamma}(\gamma\vec{\mathfrak{s}})\Gamma_1 = \frac{i\hbar c}{E_1}\{\vec{k}_1 - 2(\vec{k}_1\mathfrak{s})\mathfrak{s}\}.$$

Aus (23) folgt nach (19) als Beitrag von $\sum$ {IV} zur rechten Seite von (17):

$$(24)\qquad 2(\vec{J}_1\mathfrak{s})^2\left\{1 + \frac{\hbar^2 c^2(\vec{k}_1\vec{k}_2) + E_0^2}{E_1 E_2}\right\}$$

und nach (21) als Beitrag von $\sum\{II\} + \sum\{III\}$:

$$
(25)\quad -2(\vec{J}_1\mathfrak{s})\Big\{(\mathfrak{s},\vec{J}_1+\vec{J}_2)\Big(1+\frac{\hbar^2c^2(\vec{k}_1\vec{k}_2)+E_0^2}{E_1E_2}\Big)-i\hbar cJ\Big(\frac{(\mathfrak{s}\vec{k}_1)}{E_1}+\frac{(\mathfrak{s}\vec{k}_2)}{E_2}\Big)
+\frac{\hbar^2c^2}{E_1E_2}\big[(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{k}_2,\vec{J}_1+\vec{J}_2)-(\vec{k}_2\mathfrak{s})(\vec{k}_1,\vec{J}_1+\vec{J}_2)\big]\Big\}.
$$

Endlich folgt aus (23a) und (22) als Beitrag von $\sum(I)$:

$$
\begin{aligned}
(26)\quad \frac{1}{2E_1E_2}\Big\{&\hbar^2c^2[J^2+(\vec{J}_1+\vec{J}_2)^2]\,[(\vec{k}_1\vec{k}_2)-2(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{k}_2\mathfrak{s})]\\
&+2i\hbar cJ\,[(E_2\vec{k}_1-E_1\vec{k}_2,\vec{J}_1+\vec{J}_2)-2E_2(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{J}_1+\vec{J}_2,\mathfrak{s})]\\
&-E_1E_2[J^2-(\vec{J}_1+\vec{J}_2)^2]+E_0^2[J^2+(\vec{J}_1+\vec{J}_2)^2]\\
&-2\hbar^2c^2(\vec{k}_2,\vec{J}_1+\vec{J}_2)[(\vec{k}_1,\vec{J}_1+\vec{J}_2)-2(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\mathfrak{s},\vec{J}_1+\vec{J}_2)]\Big\}
\end{aligned}
$$

Die drei vorstehenden Ausdrucke sind, wie man sieht, **unabhängig** von **der besonderen Wahl des Spin-Operators** Γ_1, was davon herrührt, daß die auszureduzierenden Ausdrucke (19), (21), (22) linear in den γ waren. Physikalisch bedeutet dies: Wenn wir die beiden möglichen Spin-Zustände des **gebremsten** Elektrons zusammenfassen [entsprechend der Summation in Gl. (18)], hängt der Bremsvorgang und seine Ausstrahlung nicht mehr von dem Spin-Zustande des **einfallenden** Elektrons ab.

Wir fassen die Ausdrucke (24), (25), (26) zusammen und nennen Q_1 die Glieder mit dem Faktor J^2, Q_2 diejenigen mit den Faktoren JJ_1 und JJ_2, Q_3 die übrigen Glieder mit den Faktoren J_1^2, J_2^2, J_1J_2:

$$
Q_1=\frac{1}{2E_1E_2}J^2\{\hbar^2c^2[(\vec{k}_1\vec{k}_2)-2(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{k}_2\mathfrak{s})]-E_1E_2+E_0^2\},
$$

$$
\begin{aligned}
Q_2=\frac{1}{E_1E_2}\,i\hbar cJ\,\{&(E_2\vec{k}_1-E_1\vec{k}_2,\vec{J}_1+\vec{J}_2)\\
&+2E_1(\vec{k}_2\mathfrak{s})(\vec{J}_1\mathfrak{s})-2E_2(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{J}_2\mathfrak{s})\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
Q_3=&\frac{1}{2E_1E_2}(\vec{J}_1+\vec{J}_2)^2\{\hbar^2c^2\big((\vec{k}_1\vec{k}_2)-2(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{k}_2\mathfrak{s})\big)+E_1E_2+E_0^2\}\\
&-\frac{2}{E_1E_2}(\vec{J}_1\mathfrak{s})(\vec{J}_2\mathfrak{s})\{\hbar^2c^2(\vec{k}_1\vec{k}_2)+E_1E_2+E_0^2\}\\
&+\frac{\hbar^2c^2}{E_1E_2}\{2(\vec{J}_1\mathfrak{s})(\vec{k}_2\mathfrak{s})(\vec{k}_1,\vec{J}_1+\vec{J}_2)\\
&+2(\vec{J}_2\mathfrak{s})(\vec{k}_1\mathfrak{s})(\vec{k}_2,\vec{J}_1+\vec{J}_2)-(\vec{k}_1,\vec{J}_1+\vec{J}_2)(\vec{k}_2,\vec{J}_1+\vec{J}_2)\}
\end{aligned}
$$

C. Summation über die beiden Polarisations-Richtungen $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2$ der Ausstrahlung

Wir denken uns jetzt die Ausdrucke Q fur zwei Richtungen, $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_2$, hingeschrieben, die zueinander und zur Beobachtungsrichtung $\mathfrak{n}$ senkrecht stehen, und wollen über $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ summieren. Dabei benutzen wir die Formel ($\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{q}$ beliebige Vektoren):

$$\sum_i (\mathfrak{p}\,\mathfrak{s}_i)(\mathfrak{q}\,\mathfrak{s}_i) = ([\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}],[\mathfrak{q}\,\mathfrak{n}]) = (\mathfrak{p}\,\mathfrak{q}) - (\mathfrak{p}\,\mathfrak{n})(\mathfrak{q}\,\mathfrak{n}). \tag{27}$$

Sie wird unmittelbar verstandlich, wenn wir $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, \mathfrak{n}$ durch x, y, z ersetzen, wobei dann alle drei Seiten der Doppelgleichung (27) in $p_x q_x + p_y q_y$ ubergehen. Auf diese Weise wird z. B.

$$\sum (\vec{J}_1\,\mathfrak{s}_i)(\vec{k}_2\,\mathfrak{s}_i) = (\vec{J}_1\,\vec{k}_2) - (\vec{J}_1\,\mathfrak{n})(\vec{k}_2\,\mathfrak{n}). \tag{27a}$$

Andrerseits bemerken wir, daß die von $\mathfrak{s}$ freien Glieder bei unserer Summation ersichtlich den Faktor 2 aufnehmen. Auf diese Weise gehen unsere Ausdrucke Q uber in:

$$\sum Q_1 = \frac{1}{E_1 E_2} J^2 \{h^2 c^2 (\vec{k}_1\,\mathfrak{n})(\vec{k}_2\,\mathfrak{n}) - E_1 E_2 + E_0^2\}.$$

$$\sum Q_2 = \frac{2}{E_1 E_2} i\,h\,c\,J\,\{E_2 (\vec{k}_1\,\vec{J}_1) - E_1 (\vec{k}_2\,\vec{J}_2)$$
$$- E_1 (\vec{k}_2\,\mathfrak{n})(\vec{J}_1\,\mathfrak{n}) + E_2 (\vec{k}_1\,\mathfrak{n})(\vec{J}_2\,\mathfrak{n})\}.$$

$$\sum Q_3 = \frac{1}{E_1 E_2} (\vec{J}_1 + \vec{J}_2)^2 \{h^2 c^2 (\vec{k}_1\,\mathfrak{n})(\vec{k}_2\,\mathfrak{n}) + E_1 E_2 + E_0^2\}$$
$$- \frac{2}{E_1 E_2} \{(\vec{J}_1\,\vec{J}_2) - (\vec{J}_1\,\mathfrak{n})(\vec{J}_2\,\mathfrak{n})\}\{h^2 c^2 (\vec{k}_1\,\vec{k}_2) + E_1 E_2 + E_0^2\}$$
$$+ \frac{2 h^2 c^2}{E_1 E_2} \{(\vec{J}_1\,\vec{k}_2)(\vec{J}_2\,\vec{k}_1) - (\vec{J}_1\,\vec{k}_1)(\vec{J}_2\,\vec{k}_2)$$
$$- (\vec{J}_1\,\mathfrak{n})(\vec{k}_2\,\mathfrak{n})(\vec{k}_1, \vec{J}_1 + \vec{J}_2) - (\vec{J}_2\,\mathfrak{n})(\vec{k}_1\,\mathfrak{n})(\vec{k}_2, \vec{J}_1 + \vec{J}_2)\}.$$

Die Summe dieser drei Ausdrucke, noch multipliziert mit dem bisher unterdruckten Faktor Γ_0, stellt die rechte Seite der nach $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2$ summierten Gl. (17) dar. Auf der linken Seite derselben Gleichung erhält man in unserer fruheren Bezeichnung $j_\perp$ geschrieben:

$$\left|\int (\vec{j}\,\mathfrak{s}_1)\,d\tau\right|^2 + \left|\int (\vec{j}\,\mathfrak{s}_2)\,d\tau\right|^2 = \left|\int j_\perp\,d\tau\right|^2.$$

Die nach $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ summierte Gl. (17) nimmt also die Form an

$$\left|\int j_\perp\,d\tau\right|^2 = -\,e^2 c^2 \sum (Q_1 + Q_2 + Q_3). \tag{28}$$

D. Beweis von Gl. (18)

Bevor wir in der Ausrechnung weitergehen, müssen wir den Beweis von Gl. (18) nachtragen. Entscheidend ist hier die Reihenfolge $\Gamma\overline{\Gamma}$ der Operatoren. Bei der umgekehrten Reihenfolge $\overline{\Gamma}\Gamma$ könnten wir die erste Gl. (23) anwenden und den Wert unmittelbar angeben, und zwar würden wir denselben Wert für jede der beiden Spin-Richtungen einzeln erhalten. Dagegen handelt es sich in Gl. (18) um eine Summen-Aussage über beide Spin-Richtungen. Dieser Umstand bringt es mit sich, daß die zu berechnende Größe

$$X = \sum \Gamma \overline{\Gamma} \tag{29}$$

volle Symmetrie um die Fortschreitungs-Richtung $\vec{k}$ der betreffenden ebenen Welle haben muß. Legen wir also z. B. die z-Achse in die Richtung von $\vec{k}$, so muß X von den zur x- und y-Richtung gehörenden Einheiten γ_1 und γ_2 unabhängig sein. Der allgemeinste hiermit verträgliche Ansatz für X wird daher

$$X = a + i b \gamma_3 + e \gamma_4 + d \gamma_{34}. \tag{30}$$

Wegen Gl. (29) ist X selbstadjungiert. Die Koeffizienten a, b, e, d sind daher reell. Zu ihrer Bestimmung dient die Bemerkung, daß X den beiden Gleichungen genugt

$$LX = 0 \quad \text{und} \quad XL = 0 \tag{31}$$

mit der fur unsere Koordinaten-Wahl spezialisierten Bedeutung des Dirac-Operators

$$L = i \gamma_3 k - \frac{1}{\hbar c} (\gamma_4 E - E_0). \tag{32}$$

In der Tat ist ja Γ definiert als Faktor der Eigenfunktion

$$u = e^{ikz - i\omega t}\,\Gamma,$$

welche der Gleichung $L(u) = 0$ genugt. Daraus folgt $L\Gamma = 0$, also auch $LX = 0$. Andrerseits ist $\overline{\Gamma}$ definiert als Faktor der adjungierten Eigenfunktion

$$v = e^{-ikz + i\omega t}\,\overline{\Gamma}.$$

Da L, Gl. (32), bei der ebenen Welle selbstadjungiert ist, folgt daraus $\overline{\Gamma} L = 0$, also auch $XL = 0$, entsprechend unserer Behauptung in (31).

Unsere Gleichungen zur Bestimmung der a, b, e, d lauten daher:

$$\left\{\begin{aligned} &\left\{i\gamma_3 k - \frac{1}{\hbar c}(\gamma_4 E - E_0)\right\}\{a + i b\gamma_3 + e\gamma_4 + d\gamma_{34}\} = 0,\\ &\{a + i b\gamma_3 + e\gamma_4 + d\gamma_{34}\}\left\{i\gamma_3 k - \frac{1}{\hbar c}(\gamma_4 E - E_0)\right\} = 0. \end{aligned}\right. \tag{33}$$

Hier müssen nach Ausführung der Multiplikationen die Faktoren von 1, γ_3, γ_4, γ_{34} einzeln verschwinden. Man erhält so:

$$(1) \qquad -kb - \frac{E}{\hbar c}c + \frac{E_0}{\hbar c}a = 0,$$

$$(\gamma_3) \qquad ika \mp \frac{E}{\hbar c}d + i\frac{E_0}{\hbar c}b = 0,$$

$$(\gamma_4) \qquad \mp ikd - \frac{E}{\hbar c}a + \frac{E_0}{\hbar c}c = 0,$$

$$(\gamma_{34}) \qquad \pm ikc \mp \frac{E}{\hbar c}ib + \frac{E_0}{\hbar c}d = 0,$$

wobei sich die oberen Vorzeichen auf die erste, die unteren auf die zweite Gl. (33) beziehen. Aus den drei letzten Gleichungen folgt eindeutig (D ist ein Proportionalitäts-Faktor):

$$a = E_0 D, \quad b = -\hbar c k D, \quad c = E D, \quad d = 0;$$

die erste Gleichung ist dann wegen des Energiesatzes von selbst erfullt.

Unser bisheriges Resultat lautet also nach (30):

$$(34) \qquad X = D\{-i\hbar c k \gamma_3 + \gamma_4 E + E_0\}.$$

Bleibt noch D zu bestimmen. Dazu dienen die Normierungs- und Orthogonalitäts-Gleichungen, in denen wir die beiden Spin-Operatoren Γ, uber die in (24) zu summieren war, durch Γ_+, Γ_- unterscheiden:

$$(35) \qquad \begin{cases} \overline{\Gamma}_+ \gamma_4 \Gamma_+ = \overline{\Gamma}_- \gamma_4 \Gamma_- = \Gamma_0, \\ \overline{\Gamma}_+ \gamma_4 \Gamma_- = \overline{\Gamma}_- \gamma_4 \Gamma_+ = 0. \end{cases}$$

Wir bilden

$$(36) \qquad Y = \overline{\Gamma}_+ \gamma_4 (\Gamma_+ \overline{\Gamma}_+ + \Gamma_- \overline{\Gamma}_-) \gamma_4 \Gamma_+,$$

und haben wegen (35)

$$(36a) \qquad Y = \Gamma_0 \cdot \Gamma_0 + 0 \cdot 0 = \Gamma_0;$$

da andrerseits der mittlere eingeklammerte Bestandteil von (36) unser X ist, so gilt auch nach (34)

$$\begin{aligned} Y &= D\overline{\Gamma}_+ \gamma_4 \{-i\hbar c k \gamma_3 + \gamma_4 E + E_0\} \gamma_4 \Gamma_+ \\ &= D\overline{\Gamma}_+ \{i\hbar c k \gamma_3 + \gamma_4 E + E_0\} \Gamma_+ \end{aligned}$$

oder nach den Beziehungen (23)

$$(36b) \qquad Y = \frac{D}{E}\{(\hbar c k)^2 + E^2 + E_0^2\}\Gamma_0 = 2DE\Gamma_0,$$

letzteres nach dem Energiesatz $(\hbar c k)^2 = E^2 - E_0^2$. Der Vergleich von (36a) und (36b) zeigt nun unmittelbar

$$(37) \qquad D = \frac{1}{2E}.$$

Indem wir dies in (34) einsetzen und unsere spezielle Koordinaten-Wahl fallen lassen, also $k\,\gamma_3$ ersetzen durch $(\vec{k}\,\vec{\gamma})$, finden wir genau die zu beweisende Gl. (18).

E. Endgültige Ausrechnung der Ausstrahlung

Wir kehren zu Gl. (28) zurück und wenden uns zur Umformung von $\sum Q_1 + Q_2 + Q_3$. Wir führen diese statt in den Wellenzahlen k, K lieber in den zugehörigen Impulsen $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{P}$ durch. Die Gln. (12) schreiben sich dann:

$$\text{(38a)}\quad \begin{cases} c\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}) = E_1 - w_1, \\ c\,(\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}) = E_2 - w_2. \end{cases} \qquad \text{(38b)}\quad \begin{cases} c^2\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{p}_1) = h\,\nu\,w_2 + \tfrac{1}{2}\,c^2\,P^2, \\ c^2\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{p}_2) = h\,\nu\,w_1 - \tfrac{1}{2}\,c^2\,P^2. \end{cases}$$

Aus der Definition von $\mathfrak{P}$ Gl. (13a) und aus (38a) berechnet man leicht

$$\text{(38c)}\qquad c\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{n}) = -w_1 + w_2,$$

$$\text{(38d)}\qquad c^2\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{p}_2) = E_1 E_2 - E_0^2 + h\,\nu\,w_1 - h\,\nu\,w_2 - \tfrac{1}{2}\,c^2\,P^2.$$

Im übrigen werden wir, um den Zusammenhang mit den Formeln des vorigen Paragraphen und dem dort vorkommenden

$$\sin\vartheta = \frac{1}{p_1}\,|[\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}]|, \quad \vartheta = \sphericalangle(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{n})$$

hervortreten zu lassen, die skalaren Produkte $(\mathfrak{p}, \mathfrak{n})$ durch Vektorprodukte $[\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]$ ausdrücken. Dies geschieht durch drei Formeln, die wir zusammengefaßt schreiben:

$$c^2\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n})\,(\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}) - E_1\,E_2 + E_0^2$$

$$\text{(39a)}\qquad = -c^2\,[\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}]^2 + E_1\,(w_1 - w_2) + w_1\,(h\nu - w_1 + w_2),$$

$$\text{(39b)}\qquad -c^2\,[\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}]^2 + E_2\,(w_2 - w_1) + w_2\,(-h\nu - w_2 + w_1),$$

$$\text{(39c)}\qquad -c^2\,([\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}], [\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}]) + h\nu\,(w_1 - w_2) - \tfrac{1}{2}\,c^2\,P^2.$$

Um die erste Gl. (39a) zu beweisen, benutze man etwa die Identität:

$$\text{(40)}\qquad c^2\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n})\,(\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}) = c^2\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n})^2 - c^2\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n})\,\{(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}) - (\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n})\}.$$

Hier ist der erste Term rechts nach dem gewöhnlichen Pythagoras:

$$\text{(40a)}\qquad c^2\,p_1^2 - c^2\,[\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}]^2 = E_1^2 - E_0^2 - c^2\,[\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}]^2.$$

Der zweite Term rechts von (40) wird nach (38a)

$$\text{(40b)}\qquad -(E_1 - w_1)\,(h\nu - w_1 + w_2).$$

Daher hat man statt (40) auch

$$c^2\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n})\,(\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}) = -c^2\,[\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}]^2 + E_1\,(w_1 - w_2) + w_1\,(h\nu - w_1 + w_2) + E_1^2 - E_0^2 - E_1\,h\nu,$$

und diese Gleichung ist wegen $h\nu = E_1 - E_2$ mit (39a) identisch.

(39b) folgt aus (39a) durch Vertauschung der Indizes 1 und 2 (bei der sich das Vorzeichen von $h\nu$ umkehrt).

(39c) erweist sich, vermöge (38d) als identisch mit dem Cosinussatz in dem zwischen den Vektoren $\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \mathfrak{n}$ ausgespannten sphärischen Dreieck, vgl. Fig. 36:

$$(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n})(\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}) = (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) - ([\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}], [\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]). \tag{41}$$

Wir schreiben jetzt den Ausdruck $\sum Q_1$ von S. 541 hin und setzen den Wert von J aus (14) ein:

$$\sum Q_1 = \frac{4\,C^2}{E_1 E_2}\left(\frac{E_2^2}{w_1^2} + \frac{E_1^2}{w_2^2} - \frac{2\,E_1 E_2}{w_1 w_2}\right)\{\,\}.$$

Die hier angedeutete $\{\,\}$, welche mit der linken Seite von (39a, b, c) übereinstimmt, wird durch (39a) bzw. (39b) bzw. (39c) ersetzt bei der Multiplikation mit E_2^2/w_1^2 bzw. E_1^2/w_2^2 bzw. $2\,E_1 E_2/w_1 w_2$. Dabei schreiben wir aber jeweils nur das Vektorprodukt-Glied hin und deuten die übrigen Glieder durch ... an. Wir erhalten so

$$\sum Q_1 = -\frac{4\,C^2 c^2}{E_1 E_2}\left(\frac{E_2^2[\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}]^2}{w_1^2} + \frac{E_1^2[\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]^2}{w_2^2} - \frac{2\,E_1 E_2([\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}][\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}])}{w_1 w_2}\right) + \cdots \tag{42}$$

Sodann schreiben wir die erste Zeile des Ausdrucks $\sum Q_3$ von S. 541 hin und setzen J_1, J_2 aus (14) ein:

$$\sum Q_3 = \frac{C^2 c^2 P^2}{E_1 E_2}\left(-\frac{1}{w_1^2} - \frac{1}{w_2^2} + \frac{2}{w_1 w_2}\right)\{\,\}' + \cdots$$

$\{\,\}'$ ist bis auf das Vorzeichen von $E_1 E_2$ identisch mit der linken Seite von (39a, b, c). Indem wir uns auf den rechten Seiten dieser Gleichungen $2\,E_1 E_2$ hinzugefügt denken und sie darauf (39a′, b′, c′) nennen, benutzen wir (39a′) bzw. (39b′) bzw. (39c′) bei der Multiplikation der $\{\,\}'$ mit $-1/w_1^2$ bzw. $-1/w_2^2$ bzw. $2/w_1 w_2$. Dadurch entsteht, wenn wir wieder nur die Vektorprodukte ausschreiben:

$$\sum Q_3 = \frac{C^2 c^2 P^2}{E_1 E_2}\left(\frac{c^2[\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}]^2}{w_1^2} + \frac{c^2[\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]^2}{w_2^2} - \frac{2c^2([\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}],[\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}])}{w_1 w_2}\right) + \cdots \tag{43}$$

Die Ausrechnung der hier durch ... angedeuteten Zusatzglieder, welche außer den nicht hingeschriebenen Gliedern von (39a′, b′, c′) auch die zweite bis vierte Zeile von $\sum Q_3$ auf S. 541 zusammenfassen, ist ziemlich umständlich; sie ergibt:

$$-\frac{2\,C^2}{E_1 E_2}\left(E_1 E_2 c^2 P^2\left(\frac{1}{w_1^2} + \frac{1}{w_2^2}\right) + (E_1^2 + E_2^2)\left(2 - \frac{w_2}{w_1} - \frac{w_1}{w_2}\right)\right). \tag{44}$$

Andrerseits liefert die Summe der Zusatzglieder in (42) und des bisher nicht hingeschriebenen Ausdruckes für $\sum Q_2$

$$\frac{2\,C^4}{E_1 E_2}\left(2\,E_1 E_2\left(2 - \frac{w_2}{w_1} - \frac{w_1}{w_2}\right) + c^2 P^2\left\{E_1 E_2\left(\frac{1}{w_1^2} + \frac{1}{w_2^2}\right) - \frac{h^2\nu^2}{w_1 w_2}\right\}\right). \tag{45}$$

Daraufhin wird, wegen $E_1 - E_2 = h\nu$ usw.:

$$(44) + (45) = -\frac{2\,C^2}{E_1 E_2} h^2 \nu^2 \left(2 - \frac{w_2}{w_1} - \frac{w_1}{w_2} + \frac{c^2 P^2}{w_1 w_2}\right)$$

$$= -\frac{2\,C^2}{E_1 E_2} \frac{h^2 \nu^2}{w_1 w_2} \left(c^2 P^2 - (w_1 - w_2)^2\right).$$

Benutzt man noch Gl. (38a) und die evidente Beziehung

$$P^2 = (\mathfrak{P}\,\mathfrak{n})^2 + [\mathfrak{P}\,\mathfrak{n}]^2,$$

so erhält man schließlich:

$$(44) + (45) = -\frac{2\,C^2 c^2}{E_1 E_2} \frac{h^2 \nu^2}{w_1 w_2} [\mathfrak{P}\,\mathfrak{n}]^2,$$

Hieraus und aus (41), (42) folgt:

$$(46) \quad \sum (Q_1 + Q_2 + Q_3)$$

$$= -\frac{C^2 c^2}{E_1 E_2} \left\{ \frac{4\,E_2^2 - c^2 P^2}{w_1^2} [\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}]^2 + \frac{4\,E_1^2 - c^2 P^2}{w_2^2} [\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}]^2 \right.$$

$$\left. - 2\,\frac{4\,E_1 E_2 - c^2 P^2}{w_1 w_2} ([\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}], [\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}]) + 2\,\frac{h^2 \nu^2}{w_1 w_2} [\mathfrak{P}\,\mathfrak{n}]^2 \right\}$$

Damit haben wir ein Ergebnis gefunden, welches Sauter in Gl. (9) der S. 501 zitierten Arbeit zuerst abgeleitet hat.

Nach (28) erhält man nun, wenn man den Wert von C aus (14a) einsetzt:

$$(47) \qquad \left| \int j_\perp \, d\tau \right|^2 = \frac{\alpha^2 Z^2 h^4 c^6 e^2}{\nu^2 P^4 E_1 E_2} \{ \} N_1^2 N_2^2,$$

wo die $\{ \}$ dieselbe Bedeutung hat wie in (46).

Von den rechter Hand hinzugefügten Normierungsfaktoren bezieht sich N_1 auf die einfallende, N_2 auf die austretende Partikel. Erstere normieren wir wie S. 517 auf den Teilchenstrom 1 pro cm². Das bedeutet nach (3 · 10 c_3) mit $n_1 \to 0$ und $v_1 \to c$

$$(47\text{a}) \qquad N_1^2 = \frac{2\pi}{k_1} \frac{m}{h} = \frac{m}{p_1} = \frac{1}{c}.$$

Letztere wird nach S. 138 auf die Einheit des Wellenzahl-Raumes normiert durch

$$N_2^2 = \frac{1}{(2\pi)^3}.$$

Das Volumelement des Wellenzahl-Raumes ist

$$k_2^2 \, dk_2 \, d\omega;$$

die Normierung auf das einzelne Volumelement wird daher

$$N_2^2 = \frac{1}{(2\pi)^3} k_2^2 \, d k_2 \, d\omega. \tag{47b}$$

Für Energien $E_2 \gg E_0$ folgt aus dem Energiesatz für das austretende Elektron angenähert

$$c \hbar k_2 = E_2.$$

Hiermit geht (47b) über in

$$N_2^2 = \frac{E_2^2}{c^3 h^3} \, d E_2 \, d\omega. \tag{47c}$$

Wegen $h\nu = E_1 - E_2$ können wir noch ersetzen $d E_2$ durch $h\,|d\nu|$. Wir erhalten dann mit Rücksicht auf (47a)

$$N_1^2 N_2^2 = \frac{E_2^2}{c^4 h^3} \, h\,|d\nu| \cdot d\omega, \tag{47d}$$

und an Stelle von (47)

$$\left|\int j_\perp \, d\tau\right|^2 = \frac{\alpha^2 Z^2 h c^2 c^2}{(2\pi)^4 P^4} \frac{E_2}{E_1} \{\,\} \frac{h\,|d\nu|}{\nu^2} \, d\omega. \tag{48}$$

Um von hieraus die Ausstrahlung selbst zu erhalten, benutzen wir etwa Gl. (I. 8. 21)[1]. Aus ihr folgt als Zeitmittel von $|[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]|$ (gleich dem Zeitmittel von $\mathfrak{E}^2$):

$$\mathfrak{E}\,\mathfrak{H} = \frac{8\pi^2\nu^2}{c^4} \frac{1}{R^2} \left|\int j_\perp \, d\tau\right|^2.$$

Daher wird der mittlere Energiestrom durch die Flächeneinheit:

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E}\,\mathfrak{H} = \frac{\alpha^2 Z^2}{(2\pi)^3 R^2} \frac{h^2 e^2}{c P^4} \frac{E_2}{E_1} \{\,\} \, |d\nu| \, d\omega.$$

Bezeichnen wir mit $J_\nu \, d\nu$ die Intensität im Spektralbereich $d\nu$, die in den Raumwinkel $d\Omega$ ausgestrahlt wird, so haben wir

$$J_\nu \, d\nu = R^2 \, d\Omega \, \overline{\mathfrak{S}}$$

und daher

$$J_\nu = \frac{\alpha^2 Z^2}{(2\pi)^3} \frac{h^2 e^2}{c} \frac{E_2}{E_1} H \, d\omega \, d\Omega, \tag{49}$$

mit der Abkürzung

$$H = \frac{1}{P^4} \{\,\} \tag{49a}$$

und der in (46) enthaltenen Bedeutung der $\{\,\}$.

---

[1]) Man beachte, daß der dort hinzugefügte Retardierungsfaktor in unserer jetzigen Definition (5) von j bereits enthalten ist.

F. Übergang vom Elementar- zum Integral-Prozeß

Unser bisheriges Resultat stellt den **Elementar-Prozeß** dar: Ein Elektron von gegebenem Impuls $\mathfrak{p}_1$ fällt pro Zeiteinheit und Flächeneinheit ein und tritt innerhalb des Raumwinkels $d\omega$ mit gegebenem Impuls $\mathfrak{p}_2$ aus, während gleichzeitig ein Photon in den die Richtung $\mathfrak{n}$ enthaltenden Raumwinkel $d\Omega$ ausgestrahlt wird. Die Energie des Photons und der auf den Kern übertragene Impuls $\mathfrak{P}$ sind durch $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ und $\mathfrak{n}$ gegeben. $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ sowie die Richtung $\mathfrak{n}$ bleiben an sich willkürlich (wenn man von der selbstverständlichen Bedingung $p_2 < p_1$ absieht). Aber es besteht eine Wahrscheinlichkeits-Verknüpfung zwischen $\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2$ und $\mathfrak{n}$, welche der im vorigen Paragraphen diskutierten Voreilung entspricht: Bei großen Energien E_1 E_2 (großen Impulsen p_1 p_2) rücken die drei Vektoren $\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \mathfrak{n}$, immer enger zusammen, d. h. die Wahrscheinlichkeit für weiter getrennte Lagen dieser drei Vektoren verschwindet bei zunehmender Energie.

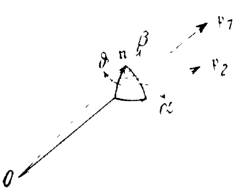


Fig. 36. Lage der Ausstrahlungs-Richtung $\mathfrak{n}$ gegen den ein- und austretenden Impuls $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ bei großen Energien.

Fig. 36 zeigt das von ihren Durchstoßungspunkten durch die Einheitskugel gebildete sphärische Dreieck und die von uns im folgenden zu benutzenden Winkel-Bezeichnungen. In ihnen schreibt sich:

$$(50)\quad \begin{cases} |[\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}]| = p_1 \sin\vartheta, \quad |[\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]| = p_2 \sin\alpha, \\ ([\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}], [\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]) = p_1 p_2 \sin\vartheta \sin\alpha \cos\beta; \end{cases}$$

ferner nach (38a)

$$(50\text{a})\qquad w_1 = E_1 - c\, p_1 \cos\vartheta, \quad w_2 = E_2 - c\, p_2 \cos\alpha$$

und nach der Bedeutung von $\mathfrak{P} = \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2 - \frac{h\nu}{c}\mathfrak{n}$

$$(50\text{b})\qquad \begin{cases} P^2 = A + B\cos\beta, \quad B = -2\, p_1 p_2 \sin\vartheta \sin\alpha, \\ A = p_1^2 + p_2^2 - 2\, p_1 p_2 \cos\vartheta \cos\alpha, \\ \quad + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - 2\,\frac{h\nu}{c}(p_1 \cos\vartheta - p_2 \cos\alpha). \end{cases}$$

Setzt man dies in (49) ein, so hat man die Winkelabhängigkeit der Ausstrahlung im Elementar-Prozeß.

Wir interessieren uns aber weniger für den Elementar-Prozeß, als für den **Integral-Prozeß**, der bei festgehaltener Ausstrahlungs-Frequenz und -Richtung (ν und $\mathfrak{n}$) allen möglichen Richtungen α, β des austretenden Elektrons entspricht. Dementsprechend haben wir in (49) noch die zwar elementare aber etwas langwierige Integration nach

$$d\omega = \sin\alpha\, d\alpha\, d\beta$$

vorzunehmen. (Von der Kleinheit der α, ϑ ist dabei noch kein Gebrauch zu machen.) Wir berechnen als Beispiel einen ersten Summanden, welcher unter Weglassung konstanter oder nur von ϑ abhängiger Faktoren (wie $[\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}]^2$ und w_1^2) lautet:

$$\int \frac{d\omega}{P^4} = \int_0^\pi \sin\alpha\, d\alpha \int_0^{2\pi} \frac{d\beta}{(A + B\cos\beta)^2}. \tag{51}$$

Das β-Integral läßt sich leicht ausfuhren. Wegen

$$\int \frac{d\beta}{A + B\cos\beta} = \frac{2\pi}{\sqrt{A^2 - B^2}}$$

hat man

$$\int \frac{d\beta}{(A + B\cos\beta)^2} = -2\pi \frac{\partial}{\partial A}(A^2 - B^2)^{-1/2} = \frac{2\pi A}{(A^2 - B^2)^{3/2}}. \tag{51a}$$

Um auch die Integration nach α auszufuhren, benutzen wir $y = \cos\alpha$ als Integrationsvariable und setzen, vgl. (50b):

$$A = A_0 + A_1 y, \quad B^2 = B_0^2(1 - y^2) \tag{51b}$$

$$\left\{\begin{aligned} A_0 &= p_1^2 + p_2^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - \frac{2h\nu}{c} p_1 \cos\vartheta,\\ A_1 &= 2 p_2 \left(\frac{h\nu}{c} - p_1\cos\vartheta\right), \quad B_0 = -2 p_1 p_2 \sin\vartheta. \end{aligned}\right. \tag{51c}$$

$$\left\{\begin{aligned} A^2 - B^2 &= a + 2by + cy^2,\\ a &= A_0^2 - B_0^2, \quad b = A_0 A_1, \quad c = A_1^2 + B_0^2. \end{aligned}\right. \tag{51d}$$

Wir haben dann

$$\int \frac{d\omega}{P^4} = 2\pi \int_{-1}^{+1} \frac{A_0 + A_1 y}{(a + 2by + cy^2)^{3/2}}. \tag{52}$$

Das letzte Integral läßt sich unbestimmt ausfuhren und liefert

$$\frac{C_0 + C_1 y}{(a + 2by + cy^2)^{1/2}}; \tag{53}$$

mit der folgenden Bedeutung von C_0, C_1

$$\left\{\begin{aligned} C_0(ac - b^2) &= A_0 b - A_1 a = A_1 B_0^2,\\ C_1(ac - b^2) &= A_0 c - A_1 b = A_0 B_0^2. \end{aligned}\right. \tag{53a}$$

Um von dem unbestimmten Integral (53) zu dem bestimmten überzugehen, beachte man, daß für $y = \pm 1$ nach (51b) $B = 0$ und $A = A_0 \pm A_1$

wird, somit nach (51 d) $(a + 2\,b\,y + c\,y^2)^{1/2} = A_0 \pm A_1$. Man erhält daher aus (53) als Wert von (52):

$$(54) \qquad \int \frac{d\,\omega}{P^4} = 2\,\pi \left(\frac{C_0 + C_1}{A_0 + A_1} + \frac{C_0 - C_1}{A_0 - A_1}\right) = \frac{4\,\pi\,B_0^2}{a\,c - b^2},$$

letzteres wegen (53a). Es ist aber nach (51 d)

$$(54\text{a}) \qquad a\,c - b^2 = B_0^2\,(A_0^2 - A_1^2 - B_0^2)$$

und nach (51 c)

$$A_1^2 + B_0^2 = 4\,p_2^2\,q \quad \text{mit} \quad q = \left(\frac{h\,\nu}{c}\right)^2 + p_1^2 - 2\,\frac{h\,\nu}{c}\,p_1 \cos\vartheta,$$

$$A_0^2 = (p_2^2 + q)^2, \quad \text{also} \quad A_0^2 - A_1^2 - B_0^2 = (p_2^2 - q)^2.$$

Nach (54) und (54a) haben wir also

$$(55) \qquad \int \frac{d\,\omega}{P^4} = \frac{4\,\pi}{(p_2^2 - q)^2}.$$

Aus energetischen Beziehungen folgt leicht:

$$p_2^2 - q = -2\,\frac{h\,\nu}{c^2}\,(E_1 - c\,p_1 \cos\vartheta) = -\frac{2\,h\,\nu}{c^2}\,w_1.$$

Somit

$$(55\text{a}) \qquad \int \frac{d\,\omega}{P^4} = \frac{\pi\,c^4}{(h\,\nu)^2\,w_1^2}.$$

Das hier berechnete Integral lieferte ein sehr einfaches Endresultat, ohne daß wir die Annahme großer Energien zu benutzen brauchten. Bei den anderen Gliedern von (49a) ist das nicht der Fall. Wir geben daher nur die Resultate an und auch diese nur in der fur

$$(E_1, E_2) \gg E_0$$

vereinfachten Form. Dabei benutzen wir die Abkürzung

$$(56) \qquad M = \frac{4\,E_1^2\,E_2^2}{E_0^2\,(h\,\nu)^2}.$$

Wir erhalten dann

$$(56\text{a}) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\int \frac{[\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}]^2}{w_2^2}\,\frac{d\,\omega}{P^4} = \frac{\pi\,c^4\,p_2^2 \sin^2\vartheta}{(h\,\nu)^2\,w_1^4} + \frac{\pi\,c^2}{E_1^2}\left(\frac{3\,E_0^2 \sin^2\vartheta}{2\,w_1^4} - \frac{1}{w_1^2}\right)(2 - \log M), \\ &\int \frac{[\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{n}][\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{n}]}{w_2}\,\frac{d\,\omega}{P^4} = \frac{\pi\,c^2\,(E_1\,E_2 - E_0^2)\sin^2\vartheta}{(h\,\nu)^2\,w_1^3} - \frac{\pi\,c^2\,E_0^2 \sin^2\vartheta}{2\,E_1\,E_2\,w_1^3}\log M, \\ &\int \frac{[\mathfrak{P}\,\mathfrak{n}]^2}{w_2}\,\frac{d\,\omega}{P^4} = \frac{\pi\,c^2}{E_1\,E_2\,w_1}\,(\log M - 1). \end{aligned} \right.$$

Neben diesen Summanden dürfen die Integrale

$$\int \frac{d\omega}{P^2}, \qquad \int \frac{[\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]^2}{w_2^2} \frac{d\omega}{P^2}, \qquad \int \frac{[\mathfrak{p}_1 \mathfrak{n}][\mathfrak{p}_2 \mathfrak{n}]}{w_2} \frac{d\omega}{P^2}$$

vernachlässigt werden. Die Summe aller Glieder, welche hiernach zum Integral-Prozeß beitragen, läßt sich schließlich auf Grund der energetischen Beziehungen, die zwischen p_1, E_1, p_2, E_2 und ν bestehen, zusammenfassen zu:

$$\overline{H} = \int H\,d\omega = 2\pi c^2 \left\{ \frac{4 E_0^2 \sin^2\vartheta}{w_1^4} - \frac{(E_1 + E_2)^2}{E_1 E_2 w_1^2} + \left[-\frac{E_0^2 \sin^2\vartheta}{w_1^4} + \frac{E_1^2 + E_2^2}{E_1 E_2 w_1^2} \right] \log M \right\}. \tag{57}$$

Hier erinnert der Faktor $\sin^2\vartheta$ an die unrelativistische Theorie der Bremsstrahlung in Gl. (8. 9), die Nenner w_1^2 und w_1^4 an die Darstellung der Voreilung in § 6. In der Tat ist ja (m = bewegte Masse):

$$w_1 = E_1 - c\,p_1 \cos\vartheta = m c^2 - m v_1 c \cos\vartheta = m c^2 (1 - \beta_1 \cos\vartheta). \tag{58}$$

G. Die Bethe-Heitlersche Formel für die Gesamt-Ausstrahlung

Nachdem wir so die Winkel-Verteilung der Intensität festgestellt haben, wunschen wir noch die gesamte ausgestrahlte Intensität zu bestimmen. Dazu haben wir zu berechnen

$$\int \overline{H}\,d\Omega, \quad d\Omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Es ist aber bequem, statt ϑ als Integrationsvariable die Große w_1 zu benutzen. Nach (58) wird

$$\cos\vartheta = \frac{E_1 - w_1}{c\,p_1}, \qquad \sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{d w_1}{c\,p_1}. \tag{59}$$

Mit Rucksicht darauf, daß das Azimut φ in H nicht vorkommt, erhält man

$$\int \overline{H}\,d\Omega = \frac{2\pi}{c\,p_1} \int \overline{H}\,d w_1. \tag{60}$$

Die Ausrechnung dieses Integrals wird sehr einfach, wenn man im Zähler von (57) $\sin^2\vartheta$ unter der Annahme $\vartheta \ll 1$ entwickelt:

$$\sin^2\vartheta = (1 + \cos\vartheta)(1 - \cos\vartheta) \sim 2\left(1 - \frac{E_1 - w_1}{c\,p_1}\right), \tag{60a}$$

vgl. (59). Es ist aber wegen $E_0 \ll E_1$:

$$c\,p_1 - E_1 = E_1 \left\{ \left(1 - \frac{E_0^2}{E_1^2}\right)^{1/2} - 1 \right\} \sim -\frac{E_0^2}{2 E_1}, \tag{60b}$$

somit nach (60a)

$$\sin^2 \vartheta \sim \frac{2}{c p_1} \left(w_1 - \frac{E_0^2}{2 E_1} \right)$$

und, da nach (60b) in erster Näherung $c p_1 \sim E_1$ ist:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{2}{E_1} \left(w_1 - \frac{E_0^2}{2 E_1} \right). \tag{60c}$$

In (60) kommen dann nur die Integrale vor

$$\int \frac{d w_1}{w_1^4}, \quad \int \frac{d w_1}{w_1^3}, \quad \int \frac{d w_1}{w_1^2}, \tag{61}$$

welche zwischen den Grenzen

$$\vartheta = 0, \quad w_1 = E_1 - c p_1 \sim \frac{E_0^2}{2 E_1}$$

und

$$\vartheta = \pi, \quad w_1 = E_1 + c p_1 \sim 2 E_1$$

zu nehmen sind. Da die zweite Grenze groß gegen die erste ist, kommt es nur auf den Wert der Integrale an dieser an. Man erhält so für (61) der Reihe nach

$$\frac{8}{3} \frac{E_1^3}{E_0^6}, \quad \frac{2 E_1^2}{E_0^4}, \quad \frac{2 E_1}{E_0^2}. \tag{61a}$$

Daraus folgt nach (57) und (60):

$$\int \overline{H} d \Omega = \frac{4 \pi^2 c^2}{E_1} (A_1 + A_2 \log M),$$

$$A_2 = \frac{2}{E_0^2 E_2} (- \tfrac{2}{3} E_1 E_2 + E_1^2 + E_2^2) = \frac{2}{E_0^2 E_2} (\tfrac{4}{3} E_1 E_2 + (h \nu)^2) = - A_1.$$

Somit, wenn man noch M aus (56) einträgt:

$$\int \overline{H} d \Omega = \frac{16 \pi^2 c^2}{E_1 E_2 E_0^2} ((h \nu)^2 + \tfrac{4}{3} E_1 E_2) \left(\log \frac{2 E_1 E_2}{E_0 h \nu} - \tfrac{1}{2} \right). \tag{62}$$

Nunmehr folgt aus (49) fur die Gesamt-Intensität (bei geeigneter Zusammenfassung der multiplikativen Konstanten):

$$\begin{aligned} \overline{J}_\nu &= \int \int J_\nu \, d \omega \, d \Omega \\ &= 4 \alpha h \left(\frac{e^2 Z}{E_0} \right)^2 \frac{(h \nu)^2 + \tfrac{4}{3} E_1 E_2}{E_1^2} \left(\log \frac{2 E_1 E_2}{E_0 h \nu} - \tfrac{1}{2} \right). \end{aligned} \tag{63}$$

Dieser Ausdruck wurde ebenfalls zuerst von F. Sauter bewiesen, s. Gl. (19) der S. 501 zitierten Arbeit; er bildet die Grundlage für die an gleicher Stelle zitierte, in der Theorie der kosmischen Strahlung fundamentale Arbeit von Bethe und Heitler.

Bei **Bethe** und **Heitler** handelt es sich um den **totalen Bremsverlust**, d. h. um die über alle Frequenzen integrierte Ausstrahlung:

$$J = \int_0^{\nu_g} \overline{J}_\nu \, d\nu. \tag{64}$$

Hier ist $\nu_g = E_1/h$ die Grenzfrequenz des Brems-Spektrums. Als geeignete Integrations-Variable bietet sich E_2 dar, während ja die Härte der einfallenden Strahlung E_1 bei der Integration konstant gehalten wird. Man hat also:

$$J = \int_0^{E_1} \overline{J}_\nu \frac{dE_2}{h} = C\,\{C_1 R_1 + R_2\}. \tag{64a}$$

Die hier eingeführten Abkürzungen C, C_1, R_1, R_2 bedeuten nach (63):

$$C = \frac{1\,\alpha}{E_1^2}\left(\frac{c^2 Z}{E_0}\right)^2, \qquad C_1 = \log\frac{2E_1}{E_0} - \frac{1}{2}, \tag{64b}$$

$$R_1 = \int_0^{E_1}\left(E_1^2 - \frac{2}{3}E_1 E_2 + E_2^2\right) dE_2,$$

$$R_2 = \int_0^{E_1}\left(E_1^2 - \frac{2}{3}E_1 E_2 + E_2^2\right)\log\frac{E_2}{E_1 - E_2}\, dE_2.$$

Man berechnet unmittelbar

$$R_1 = E_1^3. \tag{64c}$$

Ferner überzeugt man sich leicht, daß der mit E_1^2 multiplizierte Bestandteil von R_2 verschwindet. Der übrigbleibende Teil von R_2 wird durch partielle Integration umgeformt und liefert:

$$R_2 = -\tfrac{1}{3}E_2^2(E_1 - E_2)\log\frac{E_2}{E_1 - E_2}\Big|_0^{E_1} + \frac{E_1}{3}\int_0^{E_1} E_2\, dE_2 = \frac{E_1^3}{6}. \tag{64d}$$

Man hat daher nach (64a, b, c, d)

$$J = 4\alpha\left(\frac{c^2 Z}{E_0}\right)^2 E_1\left(\log\frac{2E_1}{E_0} - \frac{1}{3}\right). \tag{65}$$

Betrachtet man das einfallende Teilchen der Energie E_1 in einem Mittel, das N Atome der Ordnungszahl Z pro cm³ enthält, so wird die Energieabnahme $-\Delta E_1$ des Teilchens auf dem Wege Δx gegeben durch

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta x} = N J. \tag{65a}$$

Die Formeln (65) und (65a) stellen die Bethe-Heitlersche Formel dar für den besonderen, von uns ausschließlich betrachteten Fall, daß der Abschirmungs-Effekt der die Kernladung Z umgebenden Elektronenhülle vernachlässigt werden kann[1]).

H. Diskussion der Bethe-Heitlerschen Formel.

Dimensionell ist $e^2/E_0 = e^2/m_0 c^2$ der „Radius des Elektrons". J hat daher die Dimension erg cm^2. Da N die Dimension cm^{-3} hat, ergibt sich die Dimension der rechten Seite von (65a), wie es sein muß, zu erg/cm. Die durch (65) definierte Fläche

$$Q = \alpha \left(\frac{e^2 Z}{E_0}\right)^2 \tag{65b}$$

kann man größenordnungsmäßig als „Wirkungsquerschnitt des Kernes Z beim Bremsstrahlungs-Vorgang" auffassen.

Mit zunehmender Härte E_1 steigt J etwas stärker als linear an. Es ist nämlich nach (65)

$$\frac{dJ}{dE_1} = 4Q\left(\frac{2}{3} + \log\frac{2E_1}{E_0}\right). \tag{65c}$$

Wir werden in Fig. 37 sehen, daß dieser Anstieg durch den Einfluß der Abschirmung beträchtlich abgeflacht wird, und zwar um so mehr, je größer Z ist.

Nach der Anlage unserer Rechnung ist αZ als klein gegen 1 vorausgesetzt. Unsere Formel (65) gilt also zunächst nur fur leichte Kerne $Z \ll 137$. Bei schweren Kernen ist man auf die numerische Rechnung angewiesen. Diese ist von Jaeger[2]) ausgeführt mit dem Ergebnis, daß für Energien, die mit der Ruhenergie E_0 vergleichbar oder einigemal größer sind sich Abweichungen um ein Mehrfaches von (65) ergeben. Es ist anzunehmen, daß für viel größere Energien, auf die sich ja unsere Formel eigentlich bezieht, diese Abweichungen auch für schwere Kerne verschwinden werden.

Wir wollen noch den bisher betrachteten Energieverlust durch Ausstrahlung vergleichen mit dem Energieverlust durch Elektronenstoß.

---

[1]) Unter dieser Beschränkung sind die obigen Formeln schon etwas früher von Heitler und Sauter, Nature **132**, 892 (1933), mitgeteilt worden. Das Wesentliche der Bethe-Heitlerschen Arbeit besteht darin, daß nicht nur der Einfluß der Abschirmung numerisch bestimmt, sondern daß auch die Energieverluste durch Ausstrahlung mit denen durch Ionisation ihrer Wahrscheinlichkeit nach quantitativ verglichen werden.

[2]) J. C. Jaeger, „On Bremsstrahlung", Nature **140**, 108 (1937).

Es zeigt sich, daß die Stoßprozesse bei langsamen Elektronen ($v \ll c$) maßgebend sind, daß sie aber bei sehr schnellen Elektronen ($v \sim c$) gegen die Strahlungsverluste zurucktreten. Der Grund hierfur ist folgender: Beim Zusammenstoß mit einem Atom erleidet das Elektron (durch Anregung oder Ionisierung desselben) einen Energieverlust, der von der Größenordnung der Ionisierungs-Energie ist. Dieser Verlust ist bei Energien $E_1 \gg E_0$ belanglos. Umgekehrt kommen bei den Strahlungsprozessen Energieverluste vor, die von der Größe der Anfangsenergie E_1 sind. Wir wissen aus § 3, daß bei mäßiger Härte der einfallenden Strahlung die Intensität im kontinuierlichen Spektrum nahezu gleichförmig bis zur kurzwelligen Grenze verläuft. Ähnliches gilt größenordnungsmäßig fur die jetzt in Betracht kommende extrem harte Strahlung. Große Energieverluste sind also bei der Strahlung keineswegs unwahrscheinlich[1]; sie mussen bei zunehmender Energie E_1 die kleinen Energieverluste durch Ionisierung trotz ihrer großen Zahl schließlich überwiegen.

Nach Bethe und Heitler liegt die Energie, fur die die beiden Verluste von gleicher Bedeutung sind, bei

$$E_1 = \frac{1600\,E_0}{Z}. \tag{66}$$

Der Grund fur das Auftreten des Nenners Z ist verständlich: Der Energieverlust durch Strahlung geht, wie wir in (65) sahen, mit Z^2, der durch Stoß, weil es sich hier um die additive Wirkung der einzelnen Hüllen-Elektronen handelt, mit Z. (66) gibt fur Blei bzw. Luft als „kritischen Wert“ $E_1 = 10$ bzw. 100 Mill. e-Volt.

Wir mussen nun noch einige qualitative Angaben uber die Rolle der Abschirmung machen, durch die auch die vorstehenden Zahlenwerte geändert werden.

Wir gehen von dem auf den Kern ubertragenen Rückstoß P aus, den wir aus den beiden nahezu gleichgerichteten Vektoren $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2 + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{n}$ konstruieren können. Der Winkel zwischen ihnen nimmt nach S. 548 mit wachsendem E_1 ab und ist (ebenso wie die Winkel α, ϑ der Fig. 36) von der Größenordnung E_0/E_1. Wir haben also

$$P \sim p_1 \frac{E_0}{E_1} \sim \frac{E_0}{c} \text{ (für } E_1 \gg E_0). \tag{67}$$

[1] Bothe und Klarmann [Zeitschr. f. Phys. **101**, 489 (1936)] finden, daß bei den Sekundär-Elektronen von γ-Strahlen ($E_1 \sim 3\,E_0$) große Energieverluste sogar häufiger sind, als nach Bethe-Heitler zu erwarten.

Der Rückstoß P wächst also mit zunehmendem E_1 nicht über alle Grenzen, sondern hat eine obere Grenze

(67a) $$P_{max} \sim m_0 c.$$

Diesem maximalen P entspricht ein minimaler Abstand r, in dem P übertragen wird. Der für unsere Ausgangsintegrale [vgl. z. B. (9)] maßgebende Bereich der Integrationsvariabeln r reicht nämlich (Näheres bei Bethe und Heitler, § 4) ungefähr bis $(\vec{K}\,\mathfrak{r}) \sim K\,r \sim 1$, also

(67b) $$r \sim \frac{1}{K} = \frac{\hbar}{P}.$$

Aus (67a) folgt daher

(67c) $$r_{min} \sim \frac{\hbar}{P_{max}} \sim \frac{\hbar}{m_0 c} = \frac{1}{2\pi}\lambda_c.$$

Andrerseits gibt es einen minimalen Rückstoß, welcher auf den Kern dann übertragen werden würde, wenn die Vektoren $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ und $h\nu/c$ genau gleichgerichtet wären. Als Größe desselben findet man aus $P = p_1 - p_2 - h\nu/c$ leicht durch Entwicklung nach Potenzen von E_0/E_1 und E_0/E_2:

(67d) $$P_{min} = \frac{E_0}{c}\cdot\frac{E_0}{2}\left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1}\right) \sim P_{max}\,\frac{h\nu E_0}{2\,E_1 E_2}.$$

Der zugehörige Wirkungsradius ist nach (67b)

(67e) $$r_{max} \sim r_{min}\cdot\frac{2\,E_1 E_2}{h\nu\,E_0}.$$

Wir haben also folgenden merkwürdigen Sachverhalt: Im unrelativistischen Gebiet ist die Rechnung mit dem nackten Kern um so mehr gerechtfertigt, je höher die Energie des Elektrons ist, d. h. bei wachsender Energie finden die Strahlungsprozesse in immer kleinerem Kernabstand statt. Der Grund ist der: Mit wachsendem Impuls wird auch der Kernrückstoß-Impuls größer, es ist also ein immer engerer Kontakt mit dem Atomkern nötig. Im relativistischen Gebiet wächst nun aber der Kernrückstoß mit der Energie nicht über alle Grenzen, sondern wird maximal von der Größenordnung $m_0 c$ [Gl. (67a)]. Das bedeutet: Der für die Prozesse effektive Kernabstand wird nicht mit wachsender Energie immer kleiner, sondern hat eine untere Grenze, die von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge ist [Gl. (67c)]. Neben Kern-Rückstößen der Ordnung $m_0 c$ treten auch kleinere Rückstöße auf. Der minimale Rückstoß Gl. (67d) ist um die Größenordnung E_0/E_1 kleiner als der maximale, wird also um so kleiner, je größer die Energie ist. Das bedeutet: Bei wachsender Energie dehnt sich das

Gebiet der fur die Prozesse wirksamen Kernabstände von der Compton-Wellenlänge bis zu immer größeren Abständen aus. Die Abschirmung wird daher wichtig.

Dies wird durch Fig. 37 von Bethe und Heitler veranschaulicht. Nach der Abszissenachse ist $\log E_1$ aufgetragen, nach der Ordinatenachse die unbenannte Größe

$$\Phi = 4 \log \frac{2 E_1}{E_0} - \frac{4}{3} - \cdots,$$

wo durch die ... die Wirkung der Abschirmung angedeutet ist. Φ hangt mit dem durch die Abschirmung korrigierten Werte von J in (65) und mit dem Wirkungs-Querschnitt Q in (65 b) folgendermaßen zusammen:

(68) $$J = Q E_1 \Phi.$$

Wie man sieht, ist der Abschirmungs-Einfluß beträchtlich, bei Pb großer als bei H_2O. In Übereinstimmung mit Gl. (66) tritt bei Pb das Überwiegen der Ausstrahlung uber die Ionisierungs-Verluste fruher ein als bei H_2O.

Beim Vergleich mit Beobachtungen der kosmischen Strahlung von Anderson an Elektronen von 300 Mill. e-Volt glaubten Bethe und Heitler feststellen zu mussen, daß ihre Formel viel zu hohe Verluste gabe, und sahen als deren mutmaßliche Gultigkeitsgrenze die Energie von

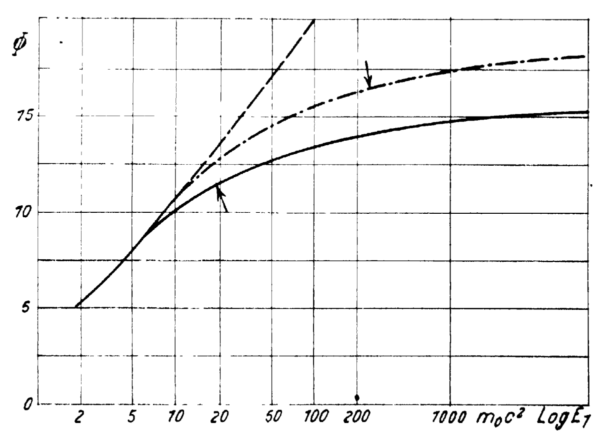


Fig. 37. Wirkung der Abschirmung nach Bethe und Heitler für Pb (—) und H_2O (— · — -); die Kurve (— — —) bedeutet Vernachlassigung der Abschirmung. Die an der Abszissenachse angeschriebenen Zahlen sind Werte von E_1 in der Einheit $E_0 = m_0 c^2$. Die Pfeile geben diejenigen Stellen an, oberhalb deren die Stoßwirkung kleiner ist als die Strahlungsbremsung.

137 E_0 an. Demgegenüber führten verfeinerte Versuche und Berechnungen von Anderson u. a. zu der heute allgemein akzeptierten Meinung: Die Bethe-Heitlersche Formel gilt für Elektronen beliebiger Geschwindigkeit. Aber im Spektrum der kosmischen Strahlung, wie es an der Erdoberfläche erscheint, spielen oberhalb 200 Mill. e-Volt die Elektronen eine ganz untergeordnete Rolle. Hier sind vielmehr vorherrschend die „schweren Elektronen" oder „Mesotronen", die als theoretische Möglichkeit zuerst von Yukawa[1]) eingeführt wurden. Ihre Masse ist das 50- bis 200fache der Masse des Elektrons (vielleicht das 136fache, in Übereinstimmung mit einem von Eddington postulierten Elementarteilchen? oder das 2 · 137fache nach einer Theorie von Born?). Ihre Ausstrahlung ist sehr gering gegen die der Elektronen, vgl. das in § 8 unter B über Protonen Gesagte. Unterhalb von 200 Mill. e-Volt überwiegen an der Erdoberfläche die leichten Elektronen, welche durch radioaktiven Zerfall aus den schweren Elektronen (unter gleichzeitiger Aussendung von Neutrinos) entstehen.

§ 8

Spezielle Näherungen für weiche Röntgenstrahlen. Ausstrahlung bei Protonen-Bremsung. Astrophysikalisches

A. Weiche Röntgenstrahlen

Wir nehmen im Gegensatz zum vorigen Paragraphen die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons als so klein an, daß $\beta_1 \ll \alpha Z$; es wird dann $|n_1| \gg 1$ und um so mehr $|n_2| \gg 1$. Wir setzen wie in Zusatz 16, Gl. (28)

$$(1) \qquad n_2 = -in, \quad n_1 = -i\varrho n, \quad 0 < \varrho < 1, \; n \to \infty.$$

Da Retardierungsfragen ausscheiden, gehen wir auf die Methode der Matrix-Elemente in § 2 zurück. Wir benutzen die Abkurzungen P und Q aus Zusatz 16, Gl. (31 b) und erhalten nach (2. 27)

$$(2) \qquad |M_x|^2 = \frac{|C|^2}{(1-x)^2}\,|P|^2, \quad \begin{Bmatrix}|M_y|^2\\|M_z|^2\end{Bmatrix} = \frac{|C|^2}{(1-x)^2}\begin{Bmatrix}\cos^2\beta\\\sin^2\beta\end{Bmatrix}\sin^2\alpha\,|Q|^2.$$

Hier ist nach (2. 26a) und (2. 16b)

$$(2a) \qquad |C| = 16\pi e^{-\pi\varrho n}\left(\frac{a}{Z}\right)^4 \frac{n^4\varrho^5}{(1+\varrho)^2(1-\varrho)^4}, \quad x = \frac{-4\varrho}{(1-\varrho)^2}\sin^2\frac{\alpha}{2}.$$

In dem Ausdruck für x werden wir $\sin\alpha/2 = 1$, also $\alpha = \pi$ setzen (ebenso wie in Zusatz 16, Gl. (36) der dortige Winkel $\alpha' = \pi - \alpha$ als klein behandelt wird). Der physikalische Grund hierfür ist folgender: Bei sehr geringer

[1]) H. Yukawa, Physico-Mathem. Soc. of Japan **17**, 48 (1935), **19**, 1084 (1937), **20**, 319 (1938).

Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons haben wir nur dann eine erhebliche Ausstrahlung zu erwarten, wenn die Bahn sehr stark gekrümmt ist und daher nach der Bremsung einen Winkel nahezu gleich π mit der Anfangsrichtung bildet. Dasselbe zeigt sich mathematisch: Bei der folgenden Integration nach α geben nur die kleinen Werte von α' einen merklichen Beitrag. Aus Gl. (2a) folgt dann angenähert:

$$(2\text{b})\qquad 1 - x = \left(\frac{1+\varrho}{1-\varrho}\right)^2.$$

Mit den Werten von $|P|^2$ und $|Q|^2$ aus Zusatz 16, Gl. (41) hat man jetzt nach (2), wenn man auch hier berücksichtigt, daß $\alpha = \pi - \alpha' \sim \pi$ ist und dementsprechend $\sin^2\alpha$ durch α'^2 ersetzt:

$$(3)\qquad \left\{\begin{matrix} |M_x|^2 \\ |M_y|^2 \\ |M_z|^2 \end{matrix}\right\} = \frac{4\pi^2}{3}\left(\frac{a}{Z}\right)^8 \frac{n^{10}\varrho^{10}}{(1-\varrho)^2(1+\varrho)^8} \left\{\begin{matrix} 1 \\ \cos^2\beta \\ \sin^2\beta \end{matrix}\right\} \alpha'^4 \left\{\begin{matrix} e^{5i\pi/6} H^{(1)}_{2/3}(is) \\ e^{2i\pi/3} H^{(1)}_{1/3}(is) \\ e^{2i\pi/3} H^{(1)}_{1/3}(is) \end{matrix}\right\}^2.$$

Die hier vorkommende Abkürzung s hat nach Zusatz 16, Gl. (39a) die Bedeutung

$$(3\text{a})\qquad s = \frac{n\alpha'^3}{6}\,\frac{\varrho(1-\varrho)}{(1+\varrho)^2}.$$

Um Intensität und Polarisation der Ausstrahlung zu erhalten, haben wir die Ausdrücke (3) nach

$$(4)\qquad d\omega = \sin\alpha\, d\alpha\, d\beta = -\sin\alpha'\, d\alpha'\, d\beta$$

zu integrieren (inkohärente Überlagerung der Elementar-Prozesse). Aus dem Werte (3a) von s schließt man sofort, daß dabei nur kleine Werte von α' zu berücksichtigen sind. Bei endlichem α' wird nämlich wegen des großen Faktors n in (3a) auch s sehr groß. Dann verschwinden aber die Hankelschen Funktionen $H^{(1)}(is)$ wie e^{-s}. Nur wenn α' klein ist von der Ordnung $n^{-1/3}$, haben wir ein endliches s und nicht-verschwindendes $H^{(1)}$. Dann aber können wir $\sin\alpha'$ in (4) durch α' ersetzen und die Integration nach α', die eigentlich von π bis 0 oder, mit umgekehrtem Vorzeichen von 0 bis π geht, von 0 bis ∞ erstrecken, da der hinzugefügte Teil des Integrationsweges doch keinen endlichen Beitrag liefert. Wir erhalten so aus (3):

$$(5)\qquad \int |M_x|^2 d\omega = 2\pi B K_{2/3},\quad \int |M_y|^2 d\omega = \int |M_z|^2 d\omega = \pi B K_{1/3};$$

$$(5\text{a})\qquad \left\{\begin{aligned} K_{2/3} &= \int_0^\infty e^{5i\pi/3}\{H^{(1)}_{2/3}(is)\}^2 \alpha'^5 d\alpha', \\ K_{1/3} &= \int_0^\infty e^{4i\pi/3}\{H^{(1)}_{1/3}(is)\}^2 \alpha'^5 d\alpha'; \end{aligned}\right.$$

$$(5\text{b})\qquad B = \frac{4\pi^2}{3}\left(\frac{a}{Z}\right)^8 \frac{n^{10}\varrho^{10}}{(1-\varrho)^2(1+\varrho)^8}.$$

Die beiden Integrale (5a) lassen sich mit $p = {}^2/_3$ bzw. $p = {}^1/_3$ und mit Benutzung der Integrationsvariablen s zusammenfassen zu:

$$(5c) \qquad K_p = 12\left[\frac{n\,\varrho\,(1-\varrho)}{(1+\varrho)^2}\right]^{-2} e^{i\pi(p+1)} \int_0^\infty \{H_p^{(1)}(i\,s)\}^2\, s\, d\, s.$$

Es gilt[1]) aber für jede Zylinderfunktion Z, zwischen beliebigen Grenzen genommen:

$$(6) \qquad \int \{Z_p(\alpha\, s)\}^2\, s\, d\, s = \frac{s^2}{2}\left[\{Z_p(\alpha\, s)\}^2 - Z_{p-1}(\alpha\, s)\, Z_{p+1}(\alpha\, s)\right].$$

Bei der Anwendung auf (5c) mit $\alpha = i$ und $Z = H_p^{(1)}$ verschwindet die rechte Seite an der oberen Grenze $s = \infty$ [exponentielles Verhalten von $H^{(1)}(is)$] und nimmt an der unteren Grenze für $s = 0$ einen endlichen Grenzwert an. Man hat allgemein[2]):

$$(6a) \qquad H_p^{(1)} = \frac{i}{\sin p\,\pi}\,(e^{-i\,p\,\pi} J_p - J_{-p})$$

und

$$(6b) \qquad J_p(x) \to \frac{1}{\Gamma(p+1)}\left(\frac{x}{2}\right)^p \text{ für } x \to 0.$$

Daraufhin überlegt man leicht, daß das erste Glied rechts von (6) keinen Beitrag liefert und daß im zweiten Gliede sowohl für $p = {}^2/_3$ wie für $p = {}^1/_3$ nur das Produktglied mit dem Faktor

$$J_{p-1}\, J_{-p-1}$$

in Betracht kommt, welches nach (6b) wie s^{-2} unendlich wird. Man erhält so aus (6) und (6a, b)

$$(6c) \qquad e^{i\pi(p+1)} \int_0^\infty \{H_p^{(1)}(i\,s)\}^2\, s\, d\, s = \frac{-2}{\sin^2 p\,\pi\; \Gamma(p)\,\Gamma(-p)} = \frac{2\,p}{\pi \sin p\,\pi},$$

letzteres bei Benutzung der Relation (6) in Zusatz 7. Somit nach (5), (5b, c) und (6c):

$$(7) \qquad \int |M_x|^2\, d\,\omega = 4\left\{\begin{matrix}\int |M_y|^2\, d\,\omega \\ \int |M_z|^2\, d\,\omega\end{matrix}\right\} = \frac{(16\,\pi)^2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{a}{Z}\right)^8 (n\,\varrho)^8\, \frac{1}{(1-\varrho^2)^4}.$$

Hieraus leiten wir zunächst das im Sinne von (3. 4) definierte Depolarisations-Verhältnis D für eine zur Einfallsrichtung x senkrechte Beobachtungsrichtung ab. Gl. (7) zeigt unmittelbar:

$$(7a) \qquad D = \tfrac{1}{4},$$

[1]) Jahnke-Emde, 2. Aufl., S. 214; oder 3. Aufl. S 146.
[2]) Ebenda 2. Aufl. S. 200 oder 3. Aufl. S. 134.

also unabhängig von ϱ, d. h. von der Stelle im kontinuierlichen Spektrum. Hiervon wurde bereits in Fig. 30 (kurzwellige Grenze, vgl. die Asymptote der dort eingezeichneten Kurve) und Fig. 31 [Gesamtspektrum, vgl. die punktierte Grenzkurve[1])] Gebrauch gemacht.

Sodann fragen wir nach dem Intensitätsverlauf im kontinuierlichen Spektrum, wobei wir senkrechte Beobachtungsrichtung, z. B. nach der y-Achse voraussetzen. Wir haben dann unter Hinzufügung des sogleich anzugebenden Faktors N:

$$J_\nu = N \int \left(|M_x|^2 + |M_z|^2\right) d\omega, \tag{8}$$

also nach (7)

$$J_\nu = \frac{5}{4} N \frac{(16\pi)^2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{a}{Z}\right)^8 \frac{n^8 \varrho^8}{(1-\varrho^2)^4}. \tag{8a}$$

Der aus der Normierung der Eigenfunktionen hervorgehende Faktor N hat nach (3. 16a) den Wert

$$N = \frac{e^2}{2c^3 r^2} \left(\frac{h}{m}\right)^2 \left(\frac{Z}{a}\right)^2 \frac{(k_1^2 - k_2^2)^4}{(4\pi)^8 k_1^2}; \tag{8b}$$

hier haben wir bereits die früheren Nenner $1 - \exp(-2\pi i n_1)$ und $1 - \exp(-2\pi i n_2)$ wegen $n \to \infty$ durch 1 ersetzt. Im Zähler von (8b) schreiben wir wegen des Zusammenhanges von k_1, k_2 mit n_1, n_2 bzw. n, ϱ:

$$k_1^2 - k_2^2 = \left(\frac{Z}{a}\right)^2 \frac{1-\varrho^2}{n^2 \varrho^2}; \tag{8c}$$

ferner im Nenner

$$k_1 = \frac{2\pi m v_1}{h}. \tag{8d}$$

(8b) geht dadurch über in

$$N = \frac{2e^2}{(4\pi)^6 c^3 r^2} \left(\frac{h}{m}\right)^4 \left(\frac{Z}{a}\right)^{10} \frac{(1-\varrho^2)^4}{n^8 \varrho^8 v_1^2}. \tag{8e}$$

Der Vergleich mit (8a) zeigt bereits, daß in J_ν der von ϱ und n abhängende Faktor herausfällt. J_ν wird also konstant längs des ganzen kontinuierlichen Spektrums. An der kurzwelligen Grenze, $\nu = \nu_g$, haben wir wie früher den plötzlichen Abfall auf Null; an der langwelligen Grenze, $\nu = 0$, kommt der in Fig. 32 dargestellte Anstieg in Fortfall.

[1]) Diese Kurve verläuft in Fig. 31 als Gerade bis dicht an die langwellige Grenze $\frac{k_2}{k_1} = 1$, die in unserer jetzigen ϱ-Skala dem Werte $\varrho = 1$ entspricht. Für $\varrho = 1$ wird unsere Näherung inexakt, wie aus der Bedeutung von s in (3a) hervorgeht. Der Anstieg der punktierten Linie in Fig. 31 bei $\varrho = 1$ ist also mit (7a) verträglich.

Einsetzen von (8e) in (8a) liefert schließlich mit $a = h^2/4\pi^2 m e^2$:

$$J_\nu = \frac{10\,\pi}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{(Z\,e^2)^2}{e^8\, r^2\, v_1^2}. \tag{9}$$

Charakteristisch ist hier das Auftreten des Nenners v_1^2. Je **weicher** die auffallende Kathodenstrahlung ist, desto **größer** ist die spektrale Intensität der Röntgenstrahlung. Der Grund hierfür ist offenbar, klassisch gesprochen, die stärkere Krümmung der Elektronenbahn im Felde der Kernanziehung und die damit verbundene stärkere Ausstrahlung.

Daneben fragen wir noch nach der Summe

$$S = \int (|M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2)\, d\omega; \tag{9a}$$

aus (7) berechnen wir leicht:

$$S = \frac{(16\,\pi)^2}{2\sqrt{3}} \left(\frac{a}{Z}\right)^8 \frac{(n\,\varrho)^8}{(1-\varrho^2)^4}.$$

Benutzen wir Gl. (8c) und die Energie-Gleichung

$$h\,\nu = \frac{(k_1^2 - k_2^2)\,\hbar^2}{2\,m},$$

so können wir auch einfacher schreiben

$$S = \frac{1}{2\sqrt{3}\,\pi^2} \left(\frac{\hbar}{m\,\nu}\right)^4. \tag{9b}$$

In historischer Hinsicht muß folgendes nachgetragen werden:

H. A. Kramers (l. c. S. 499) hatte 1923, also vor der Wellenmechanik, das kontinuierliche Röntgenspektrum auf der Grundlage des Korrespondenzprinzips behandelt, indem er die Ausstrahlung auf Hyperbelbahnen berechnete und das so entstehende Spektrum an der Quantengrenze $\nu = \nu_g$ abschnitt. Seine Resultate stimmen mit unseren wellenmechanischen Ergebnissen bei **weichen** Röntgenstrahlen überein (auch formal, indem er ebenfalls auf die Funktionen $H_{1/3}$, $H_{2/3}$ geführt wird), bei **harten** Röntgenstrahlen aber nicht[1]). Der Grund ist verständlich: Der Grenzfall weicher Röntgenstrahlen wird in unserer Schreibweise gekennzeichnet durch

$$|n_1| = \frac{\alpha Z}{\beta} \rightarrow \infty;$$

er wird realisiert entweder durch $\beta \rightarrow 0$ oder durch $\alpha \rightarrow \infty$, wofür wir auch sagen können $h \rightarrow 0$. Erstere Bedingung ($\beta \rightarrow 0$) entspricht unserem wellenmechanischen Standpunkt in diesem Paragraphen. Letztere Bedingung

[1]) A. W. Maue, Diss. München 1931, Ann. d. Phys. **13**, 161 (1932).

($h \to 0$) liegt der halb-klassischen Kramersschen Rechnung zugrunde, in der das Wirkungsquantum nur nachträglich durch Abschneiden an der Quantengrenze eingeführt wird. Wir erinnern auch an folgenden Umstand: Das Korrespondenz-Prinzip beansprucht asymptotische Gültigkeit für große Quantenzahlen n im diskreten Spektrum. Unsere imaginären Parameter n_1, n_2 setzen aber ihrer Definition nach (vgl. S. 116) an der Grenze zwischen Kontinuum und diskretem Spektrum die reellen Werte $n \to \infty$ sinngemäß ins Imaginäre fort. Das Korrespondenz-Prinzip gilt auch für diese imaginären n, sofern sie hinreichend groß sind, also für hinreichend weiche Röntgenstrahlen.

B. Protonen-Bremsung

Die Frage nach der durch Protonenstrahlen (Wasserstoff-Kanalstrahlen) erzeugten Röntgenstrahlung schließt an das Vorangehende insofern an, als bei gleicher Spannung an der Röhre die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen im Verhältnis $\sqrt{m/m_{\mathrm{H}}}$ kleiner ist als die der Kathodenstrahlen. Die Spannung ist zwar maßgebend für die Härte der entstehenden Bremsstrahlung; aber der Charakter der Eigenfunktionen wird durch die Größe von

$$|n| = \frac{\alpha Z}{\beta}, \qquad \beta = \frac{v}{c},$$

also durch die Geschwindigkeit bestimmt.

Bei gleicher Geschwindigkeit gehen die Protonen- aus den Elektronen-Eigenfunktionen durch eine Ähnlichkeits-Kontraktion hervor. Da nämlich diese Eigenfunktionen außer von dem Parameter n den wir in beiden Fällen als gleich voraussetzen wollen, auch von dem Argumente

$$k\,r = \frac{v}{\hbar} \left\{ \begin{matrix} m_{\mathrm{H}} \\ m \end{matrix} \right\} r$$

abhängen, finden wir denselben Funktionswert im Protonen-Falle bei einem um m/m_{H} kleineren Abstand r vor als im Elektronen-Falle. Die maßgebende Ausstrahlung stammt also im Protonen-Falle aus größerer Kernnähe als im Elektronen-Falle; oder klassisch ausgedrückt: um eine namhafte Ablenkung aus seiner Bahn zu erfahren, muß das Proton bei gleicher Geschwindigkeit viel näher am Kern vorbeifliegen als das Elektron. Das bedeutet verkleinerten Wirkungs-Querschnitt und daher verminderte Bremsstrahlung.

Quantitativ entnehmen wir aus Gl. (9), daß wir beim Übergang vom Elektronen- zum Protonen-Falle als Masseneffekt den Faktor

$$G_1 = \left(\frac{m}{m_{\mathrm{H}}}\right)^2 = \left(\frac{1}{1837}\right)^2 \tag{10}$$

hinzuzufügen haben.

Daneben tritt aber ein **Ladungseffekt** auf, der, wie **Scherzer**[1]) betont, sogar wesentlicher ist als der Masseneffekt. Die positive Ladung des Protons bedeutet ja **Abstoßung**, nicht wie beim Elektron **Anziehung** durch den Kern. Dadurch kehrt sich das Vorzeichen der potentiellen Energie oder wie wir auch sagen können, dasjenige von Z um. Mit Z ändert aber auch n sein Vorzeichen. Das hat zur Folge, daß wir im Normierungsfaktor, Gl. (8b), den dort genannten Nenner

$$(1 - e^{-2\pi i n_1})\,(1 - e^{-2\pi i n_2})$$

nicht mehr gleich 1 setzen dürfen, sondern vielmehr gleich

$$(11) \qquad (1 - e^{2\pi|n_1|})\,(1 - e^{2\pi|n_2|}) \sim e^{2\pi(|n_1| + |n_2|)}.$$

Es kommt aber noch an einer zweiten Stelle, nämlich bei der Berechnung der Matrixelemente ein Exponentialfaktor hinzu. Im Ausdrucke von $|C|$, Gl. (2a), trat der Faktor $e^{-\pi\varrho n}$ auf, welcher jetzt bei Vorzeichen-Umkehr von n übergeht in $e^{+\pi\varrho n}$. Andererseits trat in den Ausdrücken für $|P|^2$, $|Q|^2$, Gl. (41) aus Zusatz 16 der Faktor $e^{+2\pi\varrho n}$ auf, welcher im **Elektronen-Falle** den von $|C|^2$ herrührenden Exponentialfaktor gerade aufhebt. Anders im **Protonen-Falle**: Da nämlich der Faktor $e^{+2\pi\varrho n}$ von der Sattelpunkts-Methode herstammte und da wir von den beiden in Gl. (33), Zusatz 16, zusammengefaßten Sattelpunkten natürlich den mit dem jeweils **höheren** Anstieg wählen müssen, d. i. im Protonenfalle denjenigen mit dem **negativen** Zeichen von i, bleibt das Vorzeichen in dem jetzt in Rede stehenden Faktor beim Übergange zum Protonenfall erhalten und vereinigt sich mit dem von $|C|^2$ herrührenden Faktor zu

$$(12) \qquad e^{+2\pi\varrho n} \cdot e^{+2\pi\varrho n} = e^{4\pi|n_1|}.$$

Der Quotient von (12) und (11) liefert nunmehr als **Ladungseffekt** im ganzen:

$$(13) \qquad G_2' = e^{2\pi(|n_1| - |n_2|)} = e^{-2\pi n(1-\varrho)}.$$

Wir haben also eine abermalige Reduktion der ausgestrahlten Intensität gegenüber dem Elektronen-Falle, welche sogar wegen ihres exponentiellen Charakters die vorige erheblich überwiegen wird (ausgenommen an der langwelligen Grenze $\varrho = 1$). Von hier aus verstehen wir, daß bei den unzähligen Versuchen mit Wasserstoff-Kanalstrahlen niemals eine röntgenartige Bremsstrahlung beobachtet worden ist[2]).

Von Interesse ist noch eine ebenfalls auf **Scherzer** zurückgehende Bemerkung über die Mitbewegung des Kerns, die im Elektronenfalle

---

[1]) In der S. 501 zitierten Arbeit, der wir in diesem ganzen Abschnitt folgen; vgl. insbesondere die Darstellung unseres Faktors G_2 in Fig. 1 daselbst.

[2]) Vgl. insbesondere H. A. **Barton**, Journ. Franklin Inst. **209**, Nr. 1 (1930).

vernachlässigt werden kann, aber im Protonenfalle zu berucksichtigen ist. Diese bringt es mit sich, daß das e/m der Gl. (9) eigentlich nicht, wie wir es in (10) taten, zu ersetzen ist durch e/m_H, sondern vielmehr durch

$$\frac{e}{m_H} - \frac{Ze}{m_A}, \tag{14}$$

wo der Subtrahend die spezifische Ladung des getroffenen Atomkerns bedeutet. In der Tat ist, sofern die Mitbewegung des Kerns zu berucksichtigen ist, die Ausstrahlung im dem Ruhsystem des Schwerpunkts zu berechnen, wobei es dann auf die Beschleunigung der beiden spezifischen Ladungen, der stoßenden und der gestoßenen, ankommt. Da wenigstens bei leichteren Kernen $m_A \sim 2Z\,m_H$ ist, wird der Ausdruck (14) ungefähr gleich

$$\frac{1}{2}\frac{e}{m_H},$$

so daß der Reduktions-Faktor G_1 in (10) noch um $1/4$ zu verkleinern ist. Gleichzeitig folgt fur α-Teilchen, deren spezifische Ladung halb so groß ist wie die der Protonen, daß sie beim Zusammenstoß mit nicht zu schweren Atomen uberhaupt keine Strahlung (Dipolstrahlung) aussenden konnen.

C. Astrophysikalisches

Während die ältere Theorie der Gaskugeln (Lane, Ritter, Emden) das Gleichgewicht zwischen Gravitation und thermischen Drucken studierte, mußte die moderne Theorie nach dem Vorgange von Schwarzschild den Strahlungsdruck als bestimmenden Faktor des Sternaufbaus hinzunehmen. Gleichzeitig erkannte man die entscheidende Bedeutung der Strahlung fur den Energietransport vom Inneren nach der Oberflache der Sterne (Strahlungsgleichgewicht an Stelle des konvektiven Gleichgewichtes). Das Intensitäts-Maximum der Warme-Strahlung liegt bei Sonnen-Temperaturen (etwa 5000° abs. an der Oberflache) im Sichtbaren, bei den heißeren A- und B-Sternen im Spektralgebiet des kurzwelligen Ultraviolett. Deshalb ist das Studium der Emission und Absorption dieser Strahlung in der Stern-Materie fur die Astrophysik wesentlich. Den wahren oder photoelektrischen Absorptions-Koeffizienten der Röntgenstrahlung haben wir in Kap. VI, § 5 durch eine allgemeine Formel dargestellt mittels der Quadratsumme S [s. oben Gl. (9a)], die wir ins Ultraviolett extrapolieren durfen. Beim Photoeffekt dachten wir an den Übergang eines Atoms aus einem diskreten Niveau (z. B. Grundzustand) in ein kontinuierliches unter Absorption eines Lichtquants $h\nu$. Die fragliche Formel (VI. 5. 28) beschreibt aber ebenso den Übergang aus einem kontinuierlichen Anfangsniveau in ein kontinuierliches Endniveau, sofern nur in S die diesem Übergang entsprechenden Eigenfunk-

tionen eingesetzt werden. Diesen Wert von S kennen wir aber aus der obigen *Gl. (9b); es macht nämlich für die Matrix-Summe S keinen* **Unterschied,** ob wir an die Emission eines $h\nu$ beim Übergange aus einem oberen in einen unteren Atomzustand denken, wie wir es in diesem Paragraphen unter A taten, oder an die Absorption eines $h\nu$ beim Übergange aus einem unteren in einen oberen Atomzustand, wie es der photoelektrischen Fragestellung entspricht. Indem wir also (9b) mit (VI. 5. 28) kombinieren, erhalten wir, vorbehaltlich der erforderlichen, durch N^2 angedeuteten Normierung:

$$\mu_{\text{at}} = \frac{8\pi^3 e^2 \nu}{3c} \frac{N^2}{2\sqrt{3}\,\pi^2} \left(\frac{h}{m\nu}\right)^4. \tag{15}$$

Die Normierung N^2 setzt sich zusammen aus der Normierung des oberen Atom-Zustandes (1) und der des unteren (2) in der Form:

$$N^2 = N_1^2 N_2^2. \tag{16}$$

Für N_1^2 können wir seinen Wert direkt aus (VI. 5. 5b) entnehmen, mit der bei weicher Strahlung ($|n_1| \to \infty$) gegebenen Vereinfachung:

$$N_1^2 = \frac{|n_1|}{(2\pi)^3} \frac{m k_1}{h^2}. \tag{16a}$$

Wir haben auf diese Weise den oberen Zustand 1, wie S. 466, auf die Einheit der Energie-Skala $\varDelta W = 1$ und die Einheit des Raumwinkels der einfallenden Strahlung normiert.

Andererseits normieren wir den Zustand 2 (den Anfangszustand bei der Absorption) auf die Dichte 1 der vorhandenen Elektronen. Aus dem in Kap. II, § 9, S. 188 durchgeführten Vergleich mit der ebenen Welle $e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}$, welche ja der Dichte 1 entspricht, folgt dann für weiche Strahlung ($|n_2| \to \infty$) ähnlich wie dort in Gl. (32), aber mit $N_0 = 1$:

$$N_2^2 = 2\pi\,|n_2|. \tag{16b}$$

Aus (16a, b) setzt sich nach (16) N^2 zusammen:

$$N^2 = \frac{|n_1|\,|n_2|}{2\pi} \frac{m k_1}{h^2}.$$

Hierfür schreiben wir wegen der Bedeutung von n_1, n_2 und a ($n_{1,2} = Z/i k_{1,2} a$, $a = \hbar^2/m e^2$):

$$N^2 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^2 \cdot \frac{m}{\hbar^2 k_2} = \frac{m^3 Z^2 e^4}{2\pi \hbar^6 k_2}. \tag{17}$$

Einsetzen in (15) liefert

$$\mu_{\text{at}} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{m\,\hbar^2 c\, k_2 \nu^3}. \tag{18}$$

Wir bringen dies auf die in der Astrophysik übliche Form, wenn wir einsetzen:

$$k_2 \hbar = m v,$$

wo nun v die Geschwindigkeit des Elektrons im unteren Atom-Niveau des kontinuierlichen Spektrums bedeutet, aus dem es durch Absorption des Strahlungsquants $h\nu$ in das um $h\nu$ höhere Niveau gehoben wird. Wir erhalten auf diese Weise aus (18):

$$\mu_{at} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{m^2 \hbar c v \nu^3}. \tag{19}$$

Diese Formel wird z. B. von Unsöld[1]) für den Absorptions-Akt „Kontinuum → Kontinuum" zugrunde gelegt und durch eine Formel ähnlicher Bauart für den Absorptions-Akt „Diskreter Zustand → Kontinuum" ergänzt. Auf Grund beider Formeln läßt sich dann das Strahlungs-Gleichgewicht in der Stern-Atmosphäre diskutieren und mit der beobachteten Strahlung vergleichen.

---

[1]) A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären mit besonderer Berücksichtigung der Sonne. Berlin, Julius Springer, 1938.

8. Kapitel

Der Compton-Effekt

§ 1

Allgemeine Übersicht

Als Arthur Compton 1922 die Wellenlängen-Änderung bei der Streuung von Röntgenstrahlen entdeckte, schuf er eine sichere Basis für die von Einstein beim Photo-Effekt eingeführte Lichtquanten-Hypothese. In der Tat konnte er alle Beobachtungs-Tatsachen erschöpfend durch die einfache Vorstellung erklären, daß das primäre „Photon" Energie und Impuls verteilt, einerseits auf das Rückstoß-Elektron, andererseits auf das sekundäre Photon. Gibt man die Richtung des letzteren, d. h. den Streuwinkel ϑ, im Versuch vor, so ist nach dem Erhaltungs-Satz von Energie und Impuls die Energie des sekundären Photons und zugleich Geschwindigkeit und Richtung des Rückstoß-Elektrons bestimmt. Als Rückstoß-Elektron kommt in erster Linie ein äußeres, schwach gebundenes Elektron in Betracht, welches in guter Näherung als völlig freies Elektron schematisiert wird. Wie wir in Bd. I. S. 50 sahen, führt diese Vorstellung auf die Formel

$$\Delta\lambda = 2\,\lambda_c \sin^2 \vartheta/2, \tag{1}$$

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = \text{Compton-Wellenlänge},$$

oder die damit äquivalente Formel

$$\frac{\nu}{\nu'} = 1 + \frac{\lambda_c}{\lambda}\,(1 - \cos\vartheta), \tag{2}$$

wo ν die primäre, ν' die sekundäre Schwingungszahl bedeutet.

Die Beobachtungen von Compton und aller seiner Nachfolger haben diese Gleichungen bestätigt[1]). Zweifel entstanden nur in bezug auf die

[1]) Eine geringfügige Abweichung von Gl. (1), welche Ross und Kirkpartrick gefunden haben, ist sekundärer Natur und beruht auf der Bindung des Rückstoß-Elektrons. Vgl. hierzu § 5 dieses Kap. Anm. 1) und 2) von S. 616.

Intensität der Streustrahlung. Hier war man zunächst auf korrespondenzmäßige Annahmen angewiesen (Compton, Debye). Eine Entscheidung konnte erst die Wellenmechanik bringen, die fast gleichzeitig von mehreren Forschern[1]) auf unser Problem angewandt wurde.

Bei der wellenmechanischen Behandlung unterscheiden wir, ähnlich wie in den vorangehenden Kapiteln, drei Grade der Annäherung. Den ersten Grad liefert die Methode der Matrix-Elemente, § 2. Sie ist in sich konsequent und lehrreich, gibt aber noch nicht die richtige Wellenlängen-Änderung und daher auch nicht die endgültige Intensitätsformel. Hier werden bereits die eigentümlichen Konvergenz-Schwierigkeiten zur Geltung kommen, die mit der Vorstellung der freien Elektronen verbunden sind. Den zweiten Grad der Annäherung liefert die Methode der elektrodynamischen Potentiale, § 3. Sie gestattet die Retardierung der ausgesandten Strahlung zu berücksichtigen und führt zu der Comptonschen Formel für die Wellenlängen-Änderung und zur Gordonschen Intensitäts-Formel. Aber sie ist auf extrem harte Strahlen nicht anwendbar. Die dritte zur Zeit vollkommenste Methode geht von der Dirac-Gleichung aus, § 4, und führt zu der berühmten Klein-Nishinaschen Streu-Formel.

Die große Vereinfachung, welche die Betrachtung des freien Elektrons mit sich bringt, besteht darin, daß sich hier die durch die auffallende Welle gestörten Eigenfunktionen elementar berechnen lassen, daß man also die in der Störungsrechnung sonst üblichen Reihenentwicklungen nach den ungestörten Eigenfunktionen gar nicht nötig hat.

Das Problem der gebundenen Elektronen, dessen Lösung von Wentzel[2]) in Angriff genommen und von Waller[3]) verschärft wurde, werden wir in § 5 mit einiger Ausführlichkeit nach der Schrödinger-Theorie behandeln. Hier wird namentlich das Verhältnis zwischen Compton-Strahlung und Rayleigh-Strahlung, zwischen „modifizierter" und in der Wellenlänge ungeänderter Streuung herauszuarbeiten sein. Die Rayleigh-Streuung tritt ebenso wie der Photo-Effekt nur am gebundenen Elektron auf, welches durch seine Bindung den Impuls des auffallenden

[1]) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117 (1926); E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 257 (1927); O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407 (1927); G. Breit, Phys. Rev. **27**, 362 (1926); P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405 (1926).

[2]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1, 779 (1927).

[3]) J. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228 (1927) und besonders Zeitschr. f. Phys. **51**, 213 (1928).

Lichtquants auf den Kern übertragen kann, und ist am freien Elektron nach den Erhaltungssätzen unmöglich; dagegen tritt die Compton-Streuung am reinsten beim freien Elektron auf; durch die Bindung wird die Compton-Linie zu einem „Compton-Bande“ verbreitert. Die Gesichtspunkte, die wir über die Form dieses Compton-Bandes in § 6 bringen werden, sind vielleicht geeignet, feinere Züge des Compton-Effektes im Experiment zu enthüllen.

Zum Beweise unserer Anfangs-These, daß durch die Comptonsche Entdeckung die Lichtquanten-Theorie bewiesen sei, gehört in erster Linie der Nachweis, daß die Aussendung von Photon- und Rückstoß-Elektron im Experiment als gleichzeitiger Akt dargetan wird. Orientierende Versuche von Compton und Simon[1]) mit der Wilson-Kammer schienen damit im Einklang zu sein. Viel genauer waren die Versuche von Bothe und Geiger[2]) mit photographisch registrierender Zähl-Vorrichtung; auch sie sprachen fur die zeitliche Koinzidenz der beiden Emissions-Vorgänge. Dagegen wurden aus dem Comptonschen Laboratorium Versuche von Shankland[3]) mit harten γ-Strahlen mitgeteilt, die gegen diese Koinzidenz zu sprechen schienen. Die von verschiedenen Seiten angestellten Gegenversuche haben aber das Shanklandsche negative Resultat nicht bestätigt. Insbesondere konnten Bothe und Maier-Leibnitz[4]) die quantitative Übereinstimmung der Koinzidenz-Zahlen mit der Geometrie des Experiments nachweisen. Das Gegenteil wäre nicht nur für die ursprungliche Comptonsche Theorie verhängnisvoll gewesen, sondern auch fur die gesamte Wellenmechanik, nach der ja Energie- und Impulssatz im einzelnen Elementar-Prozeß und nicht nur im statistischen Mittel erfüllt sind.

Eine andere prinzipielle Frage, zu der der Compton-Effekt einen Beitrag liefern kann, betrifft die Natur des Elektrons als Welle oder Korpuskel. Eine allgemeine Durchmusterung der Streuungs-Vorgänge führt[5]) zu dem Ergebnis, daß „das engste klassische Analogon zum wellenmechanischen Bilde des Atoms ein Atom ist, das aus individuellen, diskreten Elektronen aufgebaut ist, welche vermöge der ihnen wellenmechanisch zugewiesenen verschiedenen Konfigurationsräume voneinander unterschieden werden können“.

---

[1]) A. H. Compton und A. W. Simon, Phys. Rev. **26**, 289 (1925); vgl. auch **25**, 306 (1925).
[2]) W. Bothe und H. Geiger, Zeitschr. f. Phys. **32**, 639 (1925).
[3]) R. S. Shankland, Phys. Rev. **49**, 8 (1936).
[4]) W. Bothe und H. Maier-Leibnitz, Zeitschr. f. Phys. **102**, 143 (1936).
[5]) A. H. Compton, Phys. Rev. **47**, 367 (1935).

§ 2

Methode der Matrix-Elemente

Die einfallende Welle (Röntgenwelle) stellen wir wie S. 360 dar durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_y = a \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) = \frac{a}{2}\left(e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)} + e^{-2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)}\right). \tag{1}$$

Wir wählen also die x-Achse als Fortpflanzungs-Richtung, die y-Achse als Polarisations-Richtung der Welle. Die Amplitude a werden wir als beliebig klein behandeln.

Die Eigenfunktion des freien, ungestörten Elektrons setzen wir als ebene de Broglie-Welle an in der Form:

$$u = \psi e^{-i\omega t}, \quad \psi = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}, \quad N = (2\pi)^{-3/2}. \tag{2}$$

Den in (2) angegebenen Wert des Normierungsfaktors N haben wir aus Zusatz 8, Gl. (7) entnommen. Fur die Frequenz ω schreiben wir nicht-relativistisch unter Hinweis auf (I. 2. 27):

$$\omega = \frac{W}{\hbar}, \qquad W = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \tag{3}$$

Wir werden (2) fur das Elektron im Endzustande (Ruckstoß-Elektron) benutzen. Das Elektron im Anfangszustande unterscheiden wir durch den Index 0, schreiben also statt (2):

$$u_0 = \psi_0 e^{-i\omega_0 t}, \quad \psi_0 = N_0 e^{i(\vec{k}_0 \mathfrak{r})}, \quad N_0 = (2\pi)^{-3/2}. \tag{4}$$

Wir behalten absichtlich die unbestimmten Zeichen k_0 und ω_0 bei, trotzdem wir beim Anfangszustand an ein ruhendes Elektron denken. Wir setzen also analog zu (3):

$$\omega_0 = \frac{W_0}{\hbar}, \qquad W_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2. \tag{5}$$

Wir gehen zum gestörten Endzustand U uber. Dieser berechnet sich nach (I. 6. 12b) aus der Störungsgleichung:

$$\Delta U + \frac{2im}{\hbar}\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{e}{c}\frac{2i}{\hbar}(\mathfrak{A} \operatorname{grad} U). \tag{6}$$

Hier ist die potentielle Energie (Bindungs-Energie des Elektrons an das Atom) bereits gleich Null gesetzt. Rechter Hand durfen wir U durch die ungestörte Eigenfunktion u aus (2) ersetzen. Mit Rucksicht auf (1) und (2) wird die rechte Seite von (6) daraufhin:

$$\begin{cases} -b k_y N \left(e^{i(\vec{K}\mathfrak{r})} \cdot e^{i(2\pi\nu - \omega)t} + e^{i(\vec{K}'\mathfrak{r})} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}\right), \\ b = \dfrac{ea}{c\hbar}, \quad \vec{K} = \vec{k} - \dfrac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{e}, \quad \vec{K}' = \vec{k} + \dfrac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{e}, \end{cases} \tag{7}$$

wo $\mathfrak{e}$ den Einheitsvektor in der Fortpflanzungsrichtung der Welle (positive x-Richtung) bedeutet; man hat also:

$$
(7a) \quad \begin{cases} K_x = k_x - \dfrac{2\pi}{\lambda}, & K_y = k_y, \quad K_z = k_z, \\ K'_x = k_x + \dfrac{2\pi}{\lambda}, & K'_y = k_y, \quad K'_z = k_z. \end{cases}
$$

Auf der linken Seite von (6) setzen wir ähnlich wie in (V. 3. 7):

$$
(8) \qquad U = u + w_+ e^{i(2\pi\nu - \omega)t} + w_- e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}.
$$

Zur Bestimmung der Störungsglieder $w_\pm$ brauchen wir aber nicht die allgemeinen Methoden aus Kap. V, sondern entnehmen aus der exponentiellen Form (7) der Störungsfunktion, daß wir (6) exakt und in geschlossener Form integrieren können durch den Ansatz

$$
(9) \qquad w_+ = D\, e^{i(\vec{K}\mathfrak{r})}, \quad w_- = D'\, e^{i(\vec{K}'\mathfrak{r})}.
$$

Einsetzen in (6) und Koeffizienten-Vergleichung liefert dann die Werte

$$
(10) \quad \begin{cases} D = \dfrac{b\, k_y N}{K^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W - h\nu)}, \\ D' = \dfrac{b\, k_y N}{K'^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W + h\nu)}. \end{cases}
$$

Schließlich folgt aus (8) und (2):

$$
(11) \quad U = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r}) - i\omega t} + \frac{b\, k_y N}{K^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W - h\nu)} e^{i(\vec{K}\mathfrak{r}) + i(2\pi\nu - \omega)t} + \frac{b\, k_y N}{K'^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W + h\nu)} e^{i(\vec{K}'\mathfrak{r}) - i(2\pi\nu + \omega)t};
$$

entsprechend für den gestörten Anfangszustand U_0, wobei wir bequemerweise sogleich zu dem konjugierten Ausdruck U_0^* übergehen wollen:

$$
(11a) \quad U_0^* = N_0 e^{-i(\vec{k}_0\mathfrak{r}) + i\omega_0 t} + \frac{b\, k_{0y} N_0}{K_0^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W_0 - h\nu)} e^{-i(\vec{K}_0\mathfrak{r}) - i(2\pi\nu - \omega_0)t} + \frac{b\, k_{0y} N_0}{K_0'^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W_0 + h\nu)} e^{-i(\vec{K}'_0\mathfrak{r}) + i(2\pi\nu + \omega_0)t}.
$$

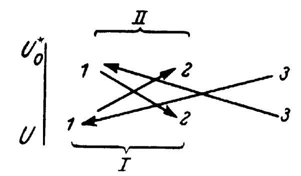
Mit diesen Ausdrücken berechnen wir formal, ohne uns zunächst um die offensichtliche Divergenz der Integrale zu kümmern, das Matrixelement

$$(12)\qquad \begin{cases} M_q = \int q\, U_0^* \, U \, d\tau + \text{Conj.} \\ q = x, y, z, \quad d\tau = dx\, dy\, dz. \end{cases}$$

Wegen der Hinzunahme des konjugierten Ausdrucks, in dem also U durch U^* und U_0^* durch U_0 zu ersetzen ist, vgl. S. 58.

Beim Ausmultiplizieren von (11) und (11a) treten Glieder mit b^0, b^1 und b^2 auf. Die letzteren sind als klein zweiter Ordnung zu vernachlässigen. Die Glieder mit b^0 interessieren uns nicht, weil sie dem spontanen, nicht dem durch die auffallende Welle induzierten Übergang entsprechen.

Bleiben also nur die Glieder mit b^1. Diese zerlegen sich je nach ihrem Zeitfaktor in zwei Teile I und II, deren Ursprung aus dem folgenden Schema ersichtlich ist:



Schema zur Berechnung des Stokesschen Anteils I und des Anti-Stokesschen II.

Hiernach entsteht I (nach unten gerichtete Pfeile) durch Multiplikation des ersten Gliedes von U_0^* mit dem zweiten Gliede von U und des dritten Gliedes von U_0^* mit dem ersten Gliede von U. Der Zeitfaktor ist

$$(13)\qquad e^{+i(2\pi\nu - (\omega-\omega_0))t} \ldots \text{ bei I.}$$

II entsteht (nach oben gerichtete Pfeile) durch Multiplikation des ersten bzw. dritten Gliedes von U mit dem zweiten bzw. ersten Gliede von U_0^*. Der Zeitfaktor ist

$$(13\text{a})\qquad e^{-i(2\pi\nu + (\omega-\omega_0))t} \ldots \text{ bei II}$$

Die konjugierten Zeitfaktoren, die aus dem in (12) angedeuteten konjugierten Matrixelement entstehen, sind ebenfalls der Gruppe I bzw. II zuzurechnen.

Wir nennen (vgl. auch S. 376) I den Stokesschen, II den anti-Stokesschen Anteil. Zur Begründung dieser Bezeichnung schreiben wir (13) und (13a) unter Hinzunahme der konjugierten Werte und mit Rücksicht auf (3) und (5), folgendermaßen um:

Stokesscher Anteil:

$$(14)\qquad e^{\pm 2\pi i\nu' t}, \quad h\nu' = h\nu - (W - W_0).$$

Anti-Stokesscher Anteil:

$$(14\text{a})\qquad e^{\mp 2\pi i \nu'' t}, \quad h\nu'' = h\nu + (W - W_0).$$

In (14) ist das sekundäre Lichtquant $h\nu'$ gegenuber dem primären $h\nu$ vermindert ($W - W_0$ ist sicher positiv, auch wenn wir zunächst W_0 nicht direkt gleich Null setzen). Dies entspricht der Stokesschen Regel. In (14a) ist dagegen das sekundäre Lichtquant gegenüber dem primären vergrößert. Dies widerspricht der Stokesschen Regel und ist energetisch auszuschließen. Daß wir beide Anteile in unserer Rechnung vorfinden, war nach dem Ansatz fur unser Matrixelement in (12) zu erwarten. Dieses ist in den Eigenfunktionen von Anfangs- und Endzustand symmetrisch, enthält also sowohl den Übergang Anfangs- → Endzustand wie den Übergang End- → Anfangszustand. Letzterer kommt aber fur uns nicht in Betracht. Wir beschäftigen uns also weiterhin nur mit dem Stokesschen Anteil.

Wir schreiben diesen unter Fortlassung des Zeitfaktors ausfuhrlich hin. Unser Schema von S. 573 ergibt mit Rucksicht auf (11) und (11a) und die Bedeutung von N und N_0 zunächst:

$$\frac{b}{(2\pi)^3}\left(\frac{k_y\, e^{i(\vec{K}\mathfrak{r}) - i(\vec{k}_0\mathfrak{r})}}{K^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(W - h\nu)} + \frac{k_{0y}\, e^{-i(\vec{K}_0'\mathfrak{r}) + i(\vec{k}\mathfrak{r})}}{K_0'^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(W_0 + h\nu)}\right).$$

Hier sind aber die beiden Exponential-Funktionen unter sich gleich. Denn es gilt nach (7a)

$$(15)\quad \vec{K} - \vec{k}_0 = -\vec{K}_0' + \vec{k} = \left(k_x - \frac{2\pi}{\lambda} - k_{0x}, k_y - k_{0y}, k_z - k_{0z}\right).$$

Wir können also die vorige Formel zusammenziehen zu

$$(15\text{a})\qquad \frac{B}{(2\pi)^3}\, e^{i(\vec{K} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})},$$

$$(15\text{b})\quad B = b\left(\frac{k_y}{K^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(W - h\nu)} + \frac{k_{0y}}{K_0'^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(W_0 + h\nu)}\right).$$

(15a) wäre nun im Sinne der Gl. (12) mit $q = x, y, z$ zu multiplizieren und nach $d\tau$ zu integrieren. Das ist aber ersichtlich aus Konvergenzgründen unmöglich. Der tiefere Grund hierfur liegt in der Unschärfe-Relation. Solange wir die Wellenzahlen k, k_0 bzw. die zugehörigen Impulse $p = \hbar k$, $p_0 = \hbar k_0$ als scharf bestimmt ansehen, ist der Ort des Elektrons völlig unbestimmt, also mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf alle Raumelemente $d\tau$ verteilt.

Dem entspricht es, daß die Integration nach $d\tau$ über die Exponentialfunktion (zumal nach Multiplikation mit q) divergiert. Wir müssen daher in der Schärfe der Wellenzahlen nachlassen. Deshalb betrachten wir nicht das einzelne Rückstoß-Elektron k oder das ursprünglich ruhende Elektron $k_0 = 0$, sondern eine Gruppe von Elektronen, deren Wellenzahlen um eine mittlere Wellenzahl $k = k_1$ bzw. um $k_0 = 0$ verteilt sind. Die Art der Verteilung beschreiben wir als „Zackenfunktionen“ $Z = Z(k, k_1)$, $Z_0 = Z(k_0, 0)$ und meinen damit, daß Z und Z_0 nur in der Nähe von $k = k_1$ bzw. $k_0 = 0$ von Null verschieden sind: das Verhalten in der Nähe dieser Stellen legen wir fest durch die Normierungs-Bedingungen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Z^2\, dk = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} Z_0^2\, dk_0 = 1 \tag{16}$$

(die Integrale räumlich gedacht, also $dk = dk_x\, dk_y\, dk_z$ usw.).

Die Faktoren Z, Z_0 und die Integrationen dk, dk_0 sind nun in dem Matrix-Element (12) hinzuzufugen. Indem wir uns auf den Stokesschen Bestandteil beschränken, dessen Zeitfaktor wir aus (14), dessen Raumfaktor wir aus (15a) entnehmen, schreiben wir statt (12)

$$M_q = \int dk\, Z(k, k_1)\, J + \text{Konj.}, \tag{17}$$

$$J = \frac{1}{(2\pi)^3} \int q\, d\tau \int d\, k_0 F(k, k_0)\, e^{i(\mathfrak{r}, \vec{K} - \vec{k}_0)}, \tag{17a}$$

$$F(k, k_0) = Z(k_0, 0)\, B\, e^{2\pi i \nu' t}. \tag{17b}$$

Zu der Schreibweise $F(k, k_0)$ bemerken wir ausdrucklich, daß diese Größe mittels B und ν' von den beiden Integrations-Variabeln k und k_0 abhängt.

Wir wunschen das (sechsfache) Integral J in Fourierscher Weise auszuwerten. Dazu mussen wir es ein wenig umformen. Es ist ja q eine der drei Komponenten des Radiusvektors $\mathfrak{r}$; also gilt:

$$\frac{\partial}{\partial k_{0q}} e^{i(\mathfrak{r}, \vec{K} - \vec{k}_0)} = -i q\, e^{i(\mathfrak{r}, \vec{K} - \vec{k}_0)}.$$

Daraufhin können wir statt (17a) zunächst schreiben:

$$J = \frac{i}{(2\pi)^3} \int d\tau \int d\, k_0 F(k, k_0) \frac{\partial}{\partial k_{0q}} e^{i(\mathfrak{r}, \vec{K} - \vec{k}_0)}.$$

Hieraus durch partielle Integration nach k_{0q} (der Faktor F sorgt fur das Verschwinden der Glieder, die von den Grenzen $k_{0q} = \pm \infty$ herrühren):

$$J = -\frac{i}{(2\pi)^3} \int d\tau \int d\, k_0\, e^{i(\mathfrak{r}, \vec{K} - \vec{k}_0)} \frac{\partial}{\partial k_{0q}} F(k, k_0). \tag{17c}$$

Auf dieses Integral läßt sich nun unmittelbar das Fouriersche Theorem anwenden, welches besagt, daß es nur auf den Wert der zu integrierenden Funktion an der Verschwindungs-Stelle des Exponenten, also in unserem Falle der Stelle $k_0 = K$ ankommt. Man erhält so:

$$J = -i \frac{\partial}{\partial k_{0q}} F(k, k_0); \tag{18}$$

hier ist nach Ausführung der Differentiation $k_0 = K$ zu setzen. Nach (17b) ist

$$\frac{\partial}{\partial k_0} F = Z(k_0, 0) \frac{\partial}{\partial k_0} (B e^{2\pi i \nu' t}) + \frac{\partial Z}{\partial k_0} \cdot B e^{2\pi i \nu' t}. \tag{18a}$$

Das erste Glied rechts ist eine einfache Zacke von der in Fig. 38 durch die ausgezogene Linie dargestellten Form, die wir als symmetrisch voraussetzen

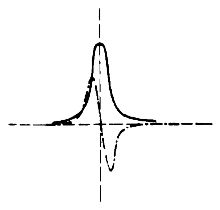


Fig. 38. Darstellung der Zackenfunktion Z (ausgezogene Kurve) und der differenzierten Zackenfunktionen $\partial Z / \partial k$ (strichpunktierte Kurve).

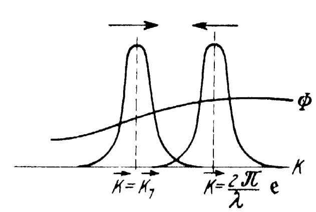


Fig. 39. Darstellung der drei Faktoren des Integranden von (19), eindimensionale Skala.

wollen, $Z(-k_0) = Z(+k_0)$; das zweite Glied dagegen ist eine Doppelzacke von der Form der in der Figur punktierten Linie, mit gleicher positiver und negativer Erhebung. (Unser Bild stellt dies in eindimensionaler Skala dar, ist aber natürlich dreidimensional zu denken.) Die Doppelzacke liefert ersichtlich zu der in (17) verlangten weiteren Integration keinen Beitrag, weil ihre positiven und negativen Teile sich zerstören. Wir können daher das zweite Glied in (18a) fortlassen und statt (18) schreiben:

$$J = -i Z(K, 0) \Phi, \quad \Phi = \frac{\partial}{\partial k_{0q}} (B e^{2\pi i \nu' t}), \tag{18b}$$

wobei in dem ausdifferentiierten Φ wieder $k_0 = K$ zu setzen ist. Schließlich erhalten wir nach (17)

$$M_q = -i \int d k \, Z(k, k_1) \, Z(K, 0) \, \Phi + \text{Konj.} \tag{19}$$

Nunmehr sind wir in der Lage, einen entscheidenden Schluß zu ziehen. Der Integrand von (19) besteht wegen seiner beiden ersten Faktoren aus der Überlagerung zweier steiler Zacken, deren Scheitel bzw. an den Stellen liegen:

$$\vec{k} = \vec{k}_1 \quad \text{und} \quad \vec{K} = 0, \quad \text{d. h.} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{e}, \text{ s. Gl. (7).} \tag{20}$$

Fig. 39 stellt diese beiden Zacken dar (wieder eindimensional schematisiert) und deutet zugleich an, daß wir den dritten Faktor Φ des Integranden als langsam veränderlich behandeln können. Sind nun die beiden charakteristischen Stellen (20) voneinander verschieden, so verschwindet die eine Zackenfunktion am Scheitel der anderen und ihr Produkt wird Null. Nur wenn die beiden Zacken zusammenrucken (vgl. die Pfeile in Fig. 39), kann das Integral einen endlichen Wert haben; nur dann gibt es eine endliche Ausstrahlung. Die Bedingung hierfur lautet nach (20):

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{e}. \tag{21}$$

Wir nennen diese Bedingung „Impulssatz". Nach Multiplikation mit $\hbar$ steht nämlich links der Impuls des Ruckstoß-Elektrons, rechts der des einfallenden Photons. Gl. (21) besagt mithin, daß das Ruckstoß-Elektron den Impuls der einfallenden Welle ubernimmt und in deren Fortpflanzungs-Richtung fortfliegt, vgl. Fig. 40.

Fig. 40. Richtung von Ruckstoß-Elektron und Matrixelemente.

Mehr konnten wir von unserem gegenwärtigen Standpunkt nicht erwarten. Denn wir haben bisher den Impuls der austretenden Strahlung in keiner Weise in Rechnung gesetzt. Das wird erst im nächsten Paragraphen geschehen. Deshalb konnten wir hier nur zu einem unvollständigen, verstummelten Impulssatz gelangen.

Der nächste Schritt besteht darin, daß wir den Zeit-Faktor von Φ in (19) berechnen, und zwar, wie Gl. 20 verlangt, fur die Werte

$k = k_1$, $k_0 = K = 0$. Nach (3) und (5) wird dann $W_0 = 0$, $W = W_1 = \frac{\hbar^2}{2m} k_1^2$

und nach (14)

$$h\nu' = h\nu - W_1. \tag{22}$$

Dies ist der Energiesatz, und zwar in unverstummelter, exakter Form. Der Zeitfaktor in Φ besagt also, daß die einfallende Energie gleich ist der ausgestrahlten Energie + der kinetischen Energie des Rückstoß-Elektrons.

Aus Energie- und Impuls-Satz berechnet sich die Comptonsche Wellenlängen-Änderung, allerdings nicht in der richtigen Form der Gl. (1, 1),

sondern als Folge des unrichtigen Impulssatzes (21) in verstümmelter Form. Aus (21) folgt nämlich

$$k_1^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2, \qquad W_1 = \frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2},$$

daher aus (22)

$$\nu - \nu' = \frac{h}{2m\lambda^2}.$$

Setzt man noch $\nu = c/\lambda$, $\nu' = c/\lambda'$, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, so hat man hiernach

$$\Delta\lambda = \frac{1}{2}\frac{h}{mc}\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{1}{2}\lambda_c\frac{\lambda'}{\lambda} \sim \frac{1}{2}\lambda_c, \tag{23}$$

im Widerspruch zu Gl. (1. 1).

Wir wollen nun das Matrix-Element M_q nach Größe und Richtung wirklich ausrechnen. Fur das Integral in (19) erhalten wir, wenn wir die beiden zusammengeruckten Zacken Z und Z_0 als identisch ansehen[1]) und die Normierungsbedingung (16) anwenden, zunächst

$$\Phi \int dk\, Z Z_0 = \Phi \int dk\, Z^2 = \Phi, \tag{24}$$

somit

$$M_q = -i\Phi + \text{Konj.} \cdots \left| \begin{array}{l} \vec{k} = \vec{k}_1 \\ \vec{k}_0 = \vec{K} = 0 \end{array} \right. \tag{24a}$$

und hieraus, wegen der Bedeutung von Φ in (18b),

$$M_q = -i\frac{\partial B}{\partial k_{0q}} e^{2\pi i \nu' t} + \text{Konj.} \cdots \left| \begin{array}{l} \vec{k} = \vec{k}_1 \\ \vec{k}_0 = \vec{K} = 0 \end{array} \right. . \tag{24b}$$

Daß wir in dieser Formel das Glied unterdruckt haben, das der Differentiation von $\exp(2\pi i \nu' t)$ in (18b) entspricht, rechtfertigt sich so: Nach (14) und (5) ist

$$\frac{\partial \nu'}{\partial k_{0q}} = \frac{1}{h}\frac{\partial W_0}{\partial k_{0q}}, \qquad \frac{\partial W_0}{\partial k_{0q}} = \frac{\hbar^2}{m} k_{0q}.$$

Dies verschwindet aber wegen der in (24a) vermerkten Bedingung $\vec{k}_0 = 0$.

Sodann ergibt sich aus (15b), wenn man den von k_0 unabhängigen Bestandteil nicht ausschreibt und K_0' aus (7a) entnimmt:

$$B = \cdots + \frac{b\, k_{0y}}{\frac{4\pi}{\lambda} k_{0x} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - \frac{8\pi^2 m \nu}{h}}. \tag{25}$$

---

[1]) Dieses hier zulassige summarische Verfahren wird im nachsten Paragraphen zu verscharfen sein.

Hieraus schließt man wegen $\vec{k}_0 = 0$ auf:

$$\text{(25a)}\qquad \frac{\partial B}{\partial k_{0q}} = \begin{cases} 0 & \text{für } q = x \text{ oder } z, \\ -\dfrac{b\,h}{8\pi^2 m\,\nu} & \text{für } q = y. \end{cases}$$

Die Aussage in der ersten Zeile ist evident. In der zweiten Zeile würde man nach (25) zunächst haben:

$$\text{(25b)}\qquad \frac{\partial B}{\partial k_{0q}} = \frac{b}{\left(\dfrac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - \dfrac{8\pi^2 m\,\nu}{h}}.$$

Hier kann aber das erste Glied des Nenners gegen das zweite Glied gestrichen werden; denn das Verhältnis dieses zu jenem ist

$$\text{(25c)}\qquad \frac{2m}{h}\nu\lambda^2 = \frac{2mc}{h}\lambda = 2\frac{\lambda}{\lambda_c}.$$

Wir müssen aber bei unserer gegenwärtigen nicht-relativistischen Rechnung die einfallende Strahlung als nicht zu hart voraussetzen, also $\lambda \gg \lambda_c$ annehmen. Deshalb ist die beabsichtigte Streichung berechtigt und es geht in der Tat (25b) in die zweite Zeile von (25a) über.

Aus der ersten Zeile von (25a) schließen wir nun sofort: Das Matrixelement M ist nach der y-Achse gerichtet; wir haben einen mit der auffallenden Welle in deren Polarisations-Richtung mitschwingenden Dipol (dies wurde bereits in Fig. 40 durch den mittleren Pfeil angedeutet). Die Größe des Dipol-Momentes ist nach (24b) und der zweiten Zeile von (25a):

$$\text{(26)}\qquad M = M_y = \frac{i\,b\,h}{8\pi^2 m\,\nu}\, e^{2\pi i\nu' t} + \text{Konj.}$$

$$= -\frac{b\,h}{4\pi^2 m\,\nu}\sin 2\pi\nu' t.$$

Setzen wir hier noch den Wert von b aus (7) ein, so entsteht

$$\text{(27)}\qquad M = -\frac{e}{m}\,\frac{a}{2\pi\nu c}\sin 2\pi\nu' t.$$

Wir vergleichen dies Resultat mit dem auf klassischem Wege berechneten Dipolmoment eines unter der Wirkung der auffallenden Welle mitschwingenden Elektrons. Aus dem Vektorpotential (1) ergibt sich die elektrische Feldstärke in der einfallenden Welle zu

$$\text{(28)}\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_y = \frac{2\pi a}{\lambda}\sin 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Das Elektron befinde sich an der Stelle $x = 0$. Seine Ausschwingung erfolgt in der y-Richtung und heiße η. Seine Bewegungsgleichung lautet

$$m \ddot{\eta} = e\,\mathfrak{E}_y = \frac{2\pi a e}{\lambda} \sin 2\pi\nu t,$$

daher

$$m\eta = -\frac{a e}{2\pi\lambda\nu^2} \sin 2\pi\nu t.$$

Das Dipol-Moment des mitschwingenden Elektrons wird also (mit $\lambda\nu = c$):

$$M = M_y = \eta = -\frac{e}{m}\,\frac{a}{2\pi\nu c} \sin 2\pi\nu t. \tag{29}$$

Dies ist unsere Formel (27) mit dem einzigen Unterschiede, daß hier unter dem Sinus die ursprungliche Frequenz ν statt der „modifizierten" Compton-Frequenz ν' steht, von der die klassische Theorie naturlich keine Rechenschaft geben kann.

Aus M, Gl. (27), folgt nach Anm. 1 von S. 56 die zeitlich gemittelte Ausstrahlung

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{\pi}{2c}\left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left(\frac{a\,\nu'^2}{\nu}\right)^2 \frac{\sin^2\Theta}{r^2}, \tag{30}$$

wo Θ den Winkel zwischen der Momentenachse und der Beobachtungs-Richtung, r den Abstand des Beobachters bedeutet. Andrerseits ist die zeitlich gemittelte Einstrahlung, vgl. z. B. Gl. (28):

$$\overline{\mathfrak{S}}_0 = \frac{\pi}{2c}(\nu a)^2. \tag{31}$$

Das Verhältnis beider ist

$$S = \frac{\overline{\mathfrak{S}}}{\overline{\mathfrak{S}}_0} = \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^4 \frac{\sin^2\Theta}{r^2}. \tag{32}$$

Dieselbe Formel bis auf den Faktor $(\nu'/\nu)^4$ erhält man naturlich auch aus dem klassisch berechneten Momente (29).

§ 3

Methode der retardierten Potentiale

Wir beginnen mit der Formel (I. 8. 21) fur das elektrische Feld der Ausstrahlung[1]):

$$\mathfrak{E} = \frac{2\pi i \nu'}{c^2}\,\frac{e^{2\pi i\nu'(T - R/c)}}{R} \int \vec{\jmath}_\perp\, e^{-\frac{2\pi i\nu'}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})}\, d\tau + \text{Conj.} \tag{1}$$

[1]) In Gl. (1) haben wir das umgekehrte Vorzeichen von i gewahlt wie in Gl. (I. 8. 21), um die Zeitabhangigkeit an diejenige im vorigen Paragraphen, vgl. insbesondere (2. 13), anzuschließen. Da in (1) ohnehin der konjugierte

T ist die Zeit der Beobachtung im Aufpunkte, R der (unendlich große) Abstand derselben vom Kern, $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor in Richtung dieses Abstandes. Im Gegensatz zu (I. 8. 21) haben wir die Schwingungszahl ν' genannt, was wir sogleich im Anschluß an Gl. (4) rechtfertigen werden. Der Exponential-Faktor unter dem Integral-Zeichen ist der „Retardierungs-Faktor". $\vec{j}$ ist der aus Anfangs- und Endzustand kombinierte elektrische Strom, $j_{\perp}$ seine Komponente senkrecht zu $\mathfrak{n}$. Den Ausdruck von $\vec{j}$ schreiben wir nach (I. 7. 15) folgendermaßen an [unter Hinzufügung der (elektromagnetisch gemessenen) Ladung e/c]:

$$\vec{j} = \frac{e\,h}{2\,i\,m\,c}\left(U_0^* \operatorname{grad} U - U \operatorname{grad} U_0^*\right) - \frac{e^2}{m\,c^2}\,\mathfrak{A}\,u_0^*\,u. \tag{2}$$

U_0 und U sind die durch die auffallende Welle gestörten Eigenfunktionen; daß wir sie im letzten Gliede von (2) durch die ungestörten Eigenfunktionen u_0, u ersetzen durfen, liegt daran, daß das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ der auffallenden Welle, Gl. (2. 1), wegen seiner Amplitude a bereits klein von der ersten Ordnung ist und daß wir in der Folge kleine Glieder höherer Ordnung dauernd vernachlässigen werden.

Wir werden später zeigen, daß der erste Term der rechten Seite von (2), den wir j_1 nennen werden, keinen Beitrag zu dem in (1) auszurechnenden Integrale liefert. Wir beschaftigen uns daher zunachst mit dem zweiten Terme

$$\vec{j}_2 = -\frac{e^2}{m\,c^2}\,\mathfrak{A}\,u_0^*\,u. \tag{3}$$

Nach (2. 1), (2. 2), (2. 4) und (2. 7) ist[1])

$$\mathfrak{A}\,u_0^*\,u = \frac{a}{2\,(2\,\pi)^3}\Big(e^{i[2\pi\nu - (\omega-\omega_0)]t}\,e^{i(K-k_0,\,\mathfrak{r})} + e^{-i[2\pi\nu + (\omega-\omega_0)]t}\,e^{i(K'-k_0,\,\mathfrak{r})}\Big). \tag{4}$$

Das erste Glied der Klammer entspricht dem Stokesschen Anteil und ist mit der Schwingungszahl ν' Gl. (2. 14) gebildet, das zweite entspricht dem Anti-Stokesschen Anteil und der Schwingungszahl ν'', Gl. (2. 14a). Wir interessieren uns nur fur den Stokesschen Anteil und haben deshalb bereits in (1) die Schwingungszahl mit ν' bezeichnet. Da wir dort den Zeit-

Ausdruck mitzunehmen ist, war dies offenbar gestattet. Dem in (1) gewählten Vorzeichen von i entspricht nach (I. 7. 15) die Schreibweise des Stromes j in Gl. (2).

[1]) Wir lassen hier und im folgenden die Vektor-Pfeile über K, k_0 usw. als selbstverständlich im allgemeinen fort.

faktor [und zwar in der retardierten Form $\exp\{2\pi i \nu' (T - R/c)\}$] vor das Integral gezogen haben, ist er in (4) wegzulassen. Das in (1) auszuführende Integral wird daher nach (3) und (4)

$$(5) \qquad \frac{C}{(2\pi)^3} \int e^{i(K - k_0, \mathfrak{r})} \cdot e^{\frac{2\pi i \nu'}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})} d\tau = \frac{C}{(2\pi)^3} \int e^{i\left(K - k_0 + \frac{2\pi \nu'}{c}\mathfrak{n}, \mathfrak{r}\right)} d\tau,$$

$$(5a) \qquad C = -\frac{a}{2} \frac{e^2}{m c} \mathfrak{p}_{\perp}.$$

Mit dem letzten Faktor von (5a) hat es folgende Bewandtnis. Der Strom j_2 hat Vektor-Charakter; seine Richtung ist, wie (3) zeigt, diejenige von $\mathfrak{A}$, also gleich der Polarisations-Richtung, sagen wir $\mathfrak{p}$, der einfallenden Welle. Dieselbe Richtung hat unser Integral (5). Gl. (1) verlangt aber, daß nur die zu $\mathfrak{n}$ senkrechte Komponente des Stromes zu nehmen ist. Dem entspricht es, daß wir (5) mit dem Faktor

$$(5b) \qquad \mathfrak{p}_{\perp} = \mathfrak{p} - (\mathfrak{p}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}$$

versehen haben. Mit dem Winkel Θ aus (2. 30) haben wir auch

$$(5c) \qquad \mathfrak{p}_{\perp} = \sin\Theta.$$

Für die Umrechnungen des nächsten Paragraphen wird es bequem sein, hierfür zu schreiben

$$(5d) \qquad \mathfrak{p}_{\perp} = [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}],$$

welche Gleichung aber nicht als Vektorgleichung gelesen werden darf; die rechte Seite von (5d) sollte korrekterweise heißen $|[\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]|$.

Das Integral (5) ist aber ersichtlich divergent, ebenso wie die ursprüngliche Form des Matrixelementes M_q im vorigen Paragraphen. Wir verfahren daher ähnlich wie dort: Statt der scharf definierten Wellenzahl $k_0 = 0$ führen wir die Wellengruppe

$$(6) \qquad \int Z_0\, d k_0 \ldots$$

ein. $Z_0 = Z(k_0, 0)$ ist eine Zackenfunktion[1]) von dem bei (2. 16) beschriebenen Charakter. Die Integration nach k_0 ist dabei nicht nur an dem Raumintegral (5), sondern auch an dem Faktor ν' und dem Zeitfaktor in (1) auszuführen, weil diese wegen der Bedeutung von ν', vgl. (2. 14),

[1]) Die andere dort benutzte Zackenfunktion $Z = Z(k, k_1)$ wird hier nicht benötigt werden.

ihrerseits von k_0 abhängen. Wir erhalten daher für das elektrische Feld aus (1), (5) und (6) in ähnlicher Schreibweise wie (2. 17):

$$\mathfrak{E} = \frac{2\pi i}{c^2} \frac{C}{R} J + \text{Konj.}, \tag{7}$$

$$J = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\tau \int d k_0 F(k, k_0)\, e^{i\left(K - k_0 + \frac{2\pi\nu'}{c}\mathfrak{n},\, \mathfrak{r}\right)}, \tag{7a}$$

$$F(k, k_0) = Z(k_0, 0)\, \nu'\, e^{2\pi i \nu'(T - R/c)}. \tag{7b}$$

Das Integral J hat hier bereits scheinbar die Fouriersche Form aus (2. 17c). Es ist aber folgendes zu beachten: Der Faktor ν' im Exponenten von J enthält selbst noch die Variabeln k, k_0, und zwar quadratisch. Es gilt nämlich nach (2. 14)

$$\nu' = \nu - \frac{W - W_0}{h} = \nu - \frac{h}{4\pi m}(k^2 - k_0^2). \tag{8}$$

Um den Fourierschen Satz anwenden zu können, müssen wir aber den Exponenten von e in (7a) linear schreiben, etwa in der Form

$$e^{i(\mathfrak{r},\, l - l_0)} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \vec{l} = \vec{K} + \frac{2\pi}{c}\left(\nu - \frac{h}{4\pi m} k^2\right)\mathfrak{n} \\ \vec{l}_0 = \vec{k}_0 - \frac{2\pi}{c}\frac{h}{4\pi m} k_0^2\, \mathfrak{n}. \end{cases} \tag{9}$$

l hängt dann nur von k, l_0 nur von k_0 ab. Als Integrationsvariable wird man jetzt l_0 statt k_0 wählen können. Man hat dann zu ersetzen

$$d k_0 \quad \text{durch} \quad \frac{d l_0}{\varDelta_0},$$

wo $\varDelta_0$ die Funktional-Determinante bedeutet,

$$\varDelta_0 = \left|\frac{\partial l_0}{\partial k_0}\right|. \tag{10}$$

Unser Integral J wird daraufhin

$$J = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\tau \int d l_0\, e^{i(\mathfrak{r},\, l - l_0)} F_1(l, l_0) \tag{11}$$

mit

$$F_1(l, l_0) = \frac{F(k, k_0)}{\varDelta_0}. \tag{12}$$

Die Meinung dieser Formel ist offenbar, daß man k und k_0 nach (9) durch l und l_0 auszudrücken und in F sowie $\varDelta_0$ einzusetzen hat.

Nunmehr ergibt (11) unmittelbar nach dem **Fourierschen Satz**

$$J = F_1(l, l) = \left(\frac{F(k, k_0)}{\Delta_0}\right)_{l_0 = l}. \tag{13}$$

Einsetzen in (7) liefert mit Rücksicht auf (7b)

$$\mathfrak{E} = -\frac{4\pi}{c^2}\frac{C}{R}\left(\frac{Z(k_0, 0)}{\Delta_0}\nu' \sin 2\pi\nu'\left(T - \frac{R}{c}\right)\right)_{l = l_0}. \tag{14}$$

Dies ist das elektrische Feld, welches beim Übergang der Anfangs-Gruppe Z_0 in einen bestimmten, beliebig herausgegriffenen Endzustand k ausgestrahlt wird. Wir mussen aber alle möglichen Endzustände k in Betracht ziehen, also über k integrieren, und zwar die Intensität, nicht das Feld, weil es sich um inkohärente Vorgänge handelt. Wir bilden dementsprechend das Zeitmittel von $\mathfrak{E}^2$ und integrieren uber den k-Raum

$$\int \overline{\mathfrak{E}^2}\, dk = \frac{8\pi^2}{c^4}\frac{C^2}{R^2}\int\left(\frac{Z^2(k_0, 0)\,\nu'^2}{\Delta_0^2}\right)_{l = l_0}\frac{dk_0}{\Delta}, \quad \Delta = \left|\frac{\partial k_0}{\partial k}\right|. \tag{15}$$

In dem Ausdruck rechts sind wir von der Integrationsvariabeln k zu k_0 ubergegangen, unter Hinzufugung der Funktional-Determinante Δ. Dies ist deshalb möglich, weil zwischen k und k_0 nach den Beziehungen (9) ein funktionaler Zusammenhang besteht; es empfiehlt sich deshalb, weil wir nunmehr die Eigenschaften der Zackenfunktion $Z(k_0, 0)$ ausnutzen wollen.

$Z(k_0, 0)$ ist ja nur fur $k_0 = 0$ von Null verschieden. Fur $k_0 = 0$ wird nach (9) auch $l_0 = 0$. Unsere ( ) in (15) ist also fur $l = l_0 = 0$ zu bilden. Nach (9) bedeutet aber $l = 0$:

$$\vec{K} = -\frac{2\pi}{c}\left(\nu - \frac{\hbar}{4\pi m}k^2\right)\mathfrak{n}. \tag{16}$$

Hier ist die Klammer rechts, vgl. die fur $k_0 = 0$ spezialisierte Gl. (8), durch ν' zu ersetzen. Auf der linken Seite ist (2. 7) einzusetzen. Man erhält daraufhin aus (16) nach Multiplikation mit $\hbar$

$$\frac{h\nu}{c}\,\mathfrak{e} = \hbar\vec{k} + \frac{h\nu'}{c}\,\mathfrak{n}. \tag{17}$$

Dies ist der exakte (unverstummelte) Impulssatz des Compton-Effektes. Der Energiesatz andrerseits ist bereits in der (wieder für $k_0 = 0$ zu spezialisierenden) Gl. (8) enthalten und kann geschrieben werden:

$$h\nu = h\nu' + W, \quad W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{18}$$

(17) und (18) zusammen fuhren nun in bekannter Weise zu der korrekten Compton-Gleichung (1. 1) oder (1. 2).

Wir gehen auf (15) zurück und führen die Integration nach k auf Grund der Normierungs-Bedingung (2. 16) fur Z_0 aus. Es ergibt sich

$$\int \overline{\mathfrak{E}^2}\, d k = \frac{8\pi^2}{c^4} \frac{C^2}{R^2} \frac{\nu'^2}{\Delta_0^2 \Delta}. \tag{19}$$

Hier hat ν' den in (17), (18) enthaltenen Comptonschen Wert. Über die Berechnung von Δ_0 und Δ werden wir sogleich handeln. Zunächst gehen wir von (19) zu dem mittleren Energiestrom über:

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{c}{4\pi}\int \overline{\mathfrak{E}^2}\, d k = \frac{2\pi}{c^3} \frac{C^2}{R^2} \frac{\nu'^2}{\Delta_0^2 \Delta}. \tag{19a}$$

Mit Rücksicht auf den Wert von C in (5a) ist dies:

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{\pi}{2c}\left(\frac{e^2 a^2}{m c^2}\right)^2 \frac{\nu'^2}{\Delta_0^2 \Delta} \frac{\mathfrak{p}_\perp^2}{R^2}. \tag{20}$$

Dividieren wir noch durch den einfallenden Energiestrom aus (2. 31)

$$\overline{\mathfrak{S}}_0 = \frac{\pi}{2c}(\nu a)^2, \tag{20a}$$

so erhalten wir, wenn wir zugleich (5c) benutzen:

$$S = \frac{\overline{\mathfrak{S}}}{\overline{\mathfrak{S}}_0} = \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \frac{1}{\Delta_0^2 \Delta} \frac{\sin^2\Theta}{R^2}. \tag{21}$$

Jetzt bestimmen wir den Nenner Δ_0, indem wir zeigen, daß

$$\Delta_0 = 1 \tag{22}$$

ist. Dabei wollen wir, um uns später nicht wiederholen zu müssen, die Rechnung gleich fur den relativistischen Fall durchfuhren, was keine Erschwerung bedeutet.

Wir haben dann die in (9) eingehenden kinetischen Energien nicht zu definieren durch

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{p_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m},$$

sondern, wenn wir die Ruhenergie vorübergehend mit E_{00} bezeichnen, durch

$$E - E_{00} \quad \text{bzw.} \quad E_0 - E_{00} \tag{23}$$

mit der bekannten relativistischen Bedeutung von E und E_0

$$E = \sqrt{E_{00}^2 + \hbar^2 c^2 k^2}, \quad E_0 = \sqrt{E_{00}^2 + \hbar^2 c^2 k_0^2}. \tag{23a}$$

Die zweite Gl. (9) geht daraufhin uber in

$$\vec{l}_0 = \vec{k}_0 - \frac{E_0 - E_{00}}{c\hbar}\mathfrak{n} \tag{23b}$$

und die Gleichung $l = l_0$ in

$$(23c)\quad \vec{k} - \frac{2\pi}{c} r\mathfrak{e} + \left(\frac{2\pi}{c}\nu - \frac{E - E_{00}}{c\hbar}\right)\mathfrak{n} = \vec{k}_0 - \frac{E_0 - E_{00}}{c\hbar}\mathfrak{n}.$$

Durch Differentiation dieser beiden Gleichungen folgt wegen (23a):

$$(24)\quad \overrightarrow{d l_0} = \overrightarrow{d k_0} - \frac{\hbar c}{E_0}\mathfrak{n}(\vec{k}_0, \overrightarrow{d k_0}),$$

$$(25)\quad \overrightarrow{d k} - \frac{\hbar c}{E}\mathfrak{n}(\vec{k}\,\overrightarrow{d k}) = \overrightarrow{d k_0} - \frac{\hbar c}{E_0}\mathfrak{n}(\vec{k}_0\,\overrightarrow{d k_0}).$$

Weiterhin machen wir uns die Freiheit in der Wahl der Komponenten-Richtungen zunutze. Wir legen eine erste Komponente n von l_0 und k_0 in die Richtung von $\mathfrak{n}$, die beiden anderen Komponenten s und t senkrecht dazu. Dann wird nach (24)

$$d l_{0n} = d k_{0n} - \frac{\hbar c}{E_0}(\vec{k}_0\,\overrightarrow{d k_0}), \quad d l_{0s} = d k_{0s}, \quad d l_{0t} = d k_{0t}.$$

Infolgedessen reduziert sich die Determinante (10) auf das Diagonalglied

$$\frac{\partial l_{0n}}{\partial k_{0n}}\cdot 1\cdot 1 = 1 - \frac{\hbar c}{E_0} k_{0n} = 1 - \frac{\hbar c}{E_0}(k_0\,\mathfrak{n}).$$

Hieraus aber folgt fur $k_0 \to 0$ in der Tat $\Delta_0 = 1$, wie wir in (22) behauptet haben. Gl. (22) gilt nach dem Vorstehenden sowohl im relativistischen wie im nicht-relativistischen Falle.

Ebenso berechnen wir die Funktional-Determinante Δ aus (15):

$$\Delta = \left|\frac{\partial k_0}{\partial k}\right|,$$

wo k_0 und k wieder durch die Bedingung $l_0 = l$ verknupft sind. Bei gleicher Wahl der Richtungen n, s, t haben wir nach (25):

$$(26)\quad \begin{cases} d k_{0n} - \dfrac{\hbar c}{E_0}(k_0\, d k_0) = d k_n - \dfrac{\hbar c}{E}(k\, d k), \\ d k_{0s} = d k_s, \quad d k_{0t} = d k_t. \end{cases}$$

Aus der ersten Zeile folgt, wenn wir jetzt die Bedingung $k_0 = 0$ benutzen:

$$(26a)\quad \frac{\partial k_{0n}}{\partial k_n} = 1 - \frac{\hbar c}{E} k_n,$$

und aus der zweiten Zeile:

$$(26b)\quad \frac{\partial k_{0s}}{\partial k_s} = 1, \quad \frac{\partial k_{0t}}{\partial k_t} = 1, \quad \frac{\partial k_{0s}}{\partial k_n} = \frac{\partial k_{0s}}{\partial k_t} = 0 \quad \text{usw.}$$

Infolgedessen reduziert sich auch die Funktional-Determinante Δ auf das Diagonalglied

$$\Delta = \frac{\partial k_{0n}}{\partial k_n} \cdot 1 \cdot 1 = 1 - \frac{\hbar c}{E} k_n = 1 - \frac{\hbar c}{E} (\vec{k}\,\mathfrak{n}). \tag{27}$$

Hier setzen wir fur $\vec{k}$ seinen Wert aus dem Impulssatz (17) ein:

$$\hbar c k = h (\nu \mathfrak{e} - \nu' \mathfrak{n})$$

und folgern daraus mit $(\mathfrak{e}\,\mathfrak{n}) = \cos\vartheta$:

$$\hbar c (k\,\mathfrak{n}) = h (\nu \cos\vartheta - \nu').$$

Entnehmen wir noch ν' aus dem relativistisch umgeschriebenen Energiesatz (18)

$$\nu - \nu' = \frac{E - E_{00}}{h},$$

so wird

$$\hbar c (k\,\mathfrak{n}) = h\nu (\cos\vartheta - 1) - (E - E_{00}).$$

Einsetzen in (27) ergibt

$$\Delta = \frac{E_{00}}{E}\left(1 + \frac{h\nu}{E_{00}} (1 - \cos\vartheta)\right) = \frac{E_{00}}{E}\left(1 + \frac{\lambda_c}{\lambda} (1 - \cos\vartheta)\right).$$

Hierfur können wir schließlich nach der Compton-Gleichung (1. 2) einfach schreiben, wenn wir die Ruhenergie weiterhin wieder mit E_0 statt mit E_{00} bezeichnen:

$$\Delta = \frac{E_0}{E}\,\frac{\nu}{\nu'}. \tag{28}$$

Dieser Wert von Δ ist in der relativistischen Rechnung des nächsten Paragraphen zu benutzen. Fur die nicht-relativistische Rechnung dieses Paragraphen ist es offenbar konsequent, E durch E_0 zu ersetzen, also (28) durch:

$$\Delta = \frac{\nu}{\nu'}. \tag{28a}$$

Auf Grund der so festgestellten Werte von Δ_0 und Δ, Gl. (22) und (28a), geht (21) uber in

$$S = \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 \frac{\sin^2\Theta}{R^2}. \tag{29}$$

Wir haben also dieselbe Formel, wie wir sie in (2. 28) nach der Methode der Matrix-Elemente gefunden haben, nur mit veränderter Potenz von ν'/ν. — Gl. (29) gilt fur polarisierte einfallende Strahlung. Wir gehen zu unpolarisierter Strahlung uber, indem wir zwei zueinander

senkrechte Polarisationen $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ inkohärent überlagern. Dabei können wir $\mathfrak{p}_1$ in die Ebene durch die Einfallsrichtung $\mathfrak{e}$ und die Beobachtungsrichtung $\mathfrak{n}$ legen, $\mathfrak{p}_2$ also senkrecht zu dieser Ebene. Mit der schon oben benutzten Bezeichnung $\vartheta = \measuredangle(\mathfrak{e}, \mathfrak{n})$ wird dann

$$(30) \qquad \begin{cases} \Theta_1 = \dfrac{\pi}{2} + \vartheta, & \sin^2 \Theta_1 = \cos^2 \vartheta, \\ \Theta_2 = \dfrac{\pi}{2}, & \sin^2 \Theta_2 = 1. \end{cases}$$

An die Stelle von $\sin^2 \Theta$ tritt also

$$\tfrac{1}{2}(\sin^2 \Theta_1 + \sin^2 \Theta_2) = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$$

und Gl. (22) geht über in

$$(31) \qquad S = \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}.$$

Dieses Resultat werden wir in § 4 mit der Klein-Nishina-Formel vergleichen.

Wir haben uns jetzt noch in aller Kurze mit dem ersten Teil des durch (2) dargestellten Gesamt-Stromes zu beschäftigen:

$$j_1 = \frac{e h}{2 i m} (U_0^* \operatorname{grad} U - U \operatorname{grad} U_0^*)$$

und haben zu zeigen, daß dieser, wie behauptet, keinen Beitrag zur Ausstrahlung liefert. Die hier eingehenden gestorten Eigenfunktionen U, U_0^* sind durch die Gln. (2. 11), (2. 11a) dargestellt. Nach dem Schema von S. 573 erhält man durch elementare Rechnungen, bei denen die Gl. (2. 15) zu berucksichtigen ist, fur den Stokesschen Anteil von j_1 bei Unterdruckung des Zeitfaktors $\exp(2\pi i \nu' t)$:

$$(32) \qquad \begin{cases} j_1 = \dfrac{e \hbar}{2 m} \dfrac{\vec{B}}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{K} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})}, \\ \vec{B} = b \left(\dfrac{k_y (\vec{k}_0 + \vec{K})_\perp}{K^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W - h\nu)} + \dfrac{k_{0y} (\vec{k} + \vec{K}_0')_\perp}{K'^2 - \dfrac{2m}{\hbar^2}(W + h\nu)} \right). \end{cases}$$

Diese Formeln sind ähnlich geschrieben wie die Formeln (2. 15a, b). Unser jetziges $\vec{B}$ unterscheidet sich von dem dortigen B nur durch die in den Zählern von (32) hinzutretenden Vektoren; durch den Index $\perp$ ist angedeutet, daß es für die Ausstrahlung wieder nur auf die zur Beobachtungsrichtung senkrechte Komponente der genannten Vektoren ankommt.

Um das aus j_1 entstehende Feld $\mathfrak{E}_1$ zu berechnen, hätten wir (32) in (1) einzusetzen, und, da das Integral ersichtlich divergiert, eine Zackenfunktion Z_0 hinzuzufügen. Der Schluß auf Energie- und Impulssatz ist derselbe wie oben. Der Impulssatz verlangt [vgl. (16)]:

$$\vec{K} = -\frac{2\pi\nu'}{c}\,\mathfrak{n}; \tag{33}$$

die Natur der Zackenfunktion fuhrt wieder auf $\vec{k}_0 = 0$. Die Größe $\vec{B}$, die als Faktor in $\mathfrak{E}_1$ auftritt, reduziert sich dann auf

$$\vec{B} = \frac{b\,k_y\,\vec{K}_\perp}{K^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(W - h\nu)}.$$

Hier ist aber wegen des in (33) angegebenen, mit $\mathfrak{n}$ proportionalen Wertes von $\vec{K}$:

$$\vec{K}_\perp = 0, \quad \text{also auch} \quad \vec{B} = 0 \quad \text{und} \quad \mathfrak{E}_1 = 0, \tag{34}$$

was zu beweisen war.

§ 4

Der Compton-Effekt beim freien Elektron nach der Dirac-Gleichung

Handelt es sich um Wellenlangen der einfallenden Strahlung, welche kleiner als oder vergleichbar mit der Compton-Wellenlange

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} \tag{1}$$

sind, so haben wir uns auf die Dirac-Gleichung zu stutzen. Sie lautet beim freien, ungestorten Elektron:

$$L u = \sum_1^4 \gamma_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + \frac{E_{00}}{\hbar c} u = 0. \tag{2}$$

$E_{00} = m_0 c^2$ ist die Ruh-Energie, die durch den zweiten Index 0 wie in (3. 23) von der Anfangs-Energie E_0 zu unterscheiden ist (später werden beim Übergang zum ruhenden Elektron E_0 und E_{00} einander gleichgesetzt werden). Die adjungierte Gleichung des freien Elektrons ist nach (IV. 4. 11)

$$v M = -\sum_1^4 \frac{\partial v}{\partial x_\alpha}\gamma_\alpha + v\frac{E_{00}}{\hbar c} = 0 \tag{3}$$

Aus (2) erhalten wir die Gleichung des durch das Vektorpotential A der auffallenden Welle gestörten Zustandes U, wenn wir nach (IV. 2. 5) ersetzen:

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \quad \text{durch} \quad \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{i e}{\hbar c} A_\alpha, \qquad \alpha = 1, 2, 3.$$

Da wir im Störungsglied U durch u annähern dürfen, erhalten wir:

$$(4)\qquad L\,U = \frac{i\,e}{h\,c}(\vec{\gamma}\vec{A})\,u, \quad (\vec{\gamma}\vec{A}) = \sum_1^3 \gamma_\alpha A_\alpha.$$

Fur A benutzen wir die Darstellung (2. 1) mit dem Unterschiede, daß wir die Polarisations-Richtung (fruher y-Achse) und die Einfallsrichtung (fruher x-Achse) allgemeiner durch die auch sonst benutzten Einheitsvektoren $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{e}$ kennzeichnen wollen, wobei naturlich $(\mathfrak{p}\,\mathfrak{e}) = 0$ sein muß. Wir schreiben also statt (2. 1)

$$(5)\qquad \vec{A} = \frac{a}{2}\,\mathfrak{p}\left(e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{(\mathfrak{e}\,\mathfrak{r})}{\lambda}\right)} + \text{Conj.}\right)$$

Fuhren wir den vierdimensionalen Wellenzahl-Vektor $\varkappa_\alpha$ vom Betrage Null ein:

$$(5\text{a})\qquad \varkappa_\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathfrak{e}, i), \qquad \sum_1^4 \varkappa_\alpha^2 = 0,$$

so können wir noch einfacher statt (5) schreiben (unter Fortlassung der Summenzeichen $\sum_{\alpha=1}^4$):

$$(5\text{b})\qquad \vec{A} = \frac{a}{2}\,\mathfrak{p}\left(e^{-i\varkappa_\alpha x_\alpha} + e^{+i\varkappa_\alpha x_\alpha}\right).$$

Wir erhalten[1]) dann aus (4)

$$(6)\qquad L\,U = \frac{i\,e\,a}{2\,h\,c}(\gamma\,\mathfrak{p})\left(e^{-i\varkappa_\alpha x_\alpha} + e^{+i\varkappa_\alpha x_\alpha}\right)u,$$

entsprechend fur den adjungierten gestorten Zustand V:

$$(6\text{a})\qquad V\,M = \frac{i\,e\,a}{2\,h\,c}\,v\,(\gamma\,\mathfrak{p})\left(e^{-i\varkappa_\alpha x_\alpha} + e^{+i\varkappa_\alpha x_\alpha}\right).$$

Die Losungen u, v der ungestörten Dirac-Gleichung schreiben wir in der symmetrischen Form von Kap. IV, Gl. (4. 10) und (4. 12)

$$(7)\qquad u = A\,e^{i\,k_\alpha x_\alpha}, \quad v = B\,e^{-i\,k_\alpha x_\alpha},$$

die Konstanten A und B sind γ-abhängig; ihre Werte wurden l. c. angegeben. Hier und im folgenden benutzen wir ähnlich wie S. 284 die bequemen Abkürzungen:

$$(7\text{a})\qquad k_4 = \frac{i\,E}{h\,c}, \quad k_{00} = \frac{E_{00}}{h\,c}.$$

Mit den weiteren Abkurzungen

$$(8)\qquad K_\alpha = k_\alpha - \varkappa_\alpha, \quad K'_\alpha = k_\alpha + \varkappa_\alpha$$

[1]) Der Vektorpfeil über γ moge in Produkten wie $(\gamma\,\mathfrak{p})$ und ähnlichen weiterhin unterdrückt werden.

treten beim Einsetzen von (7) in (6) und (6a) rechts die Exponentialfunktionen auf

$$e^{iK_\alpha x_\alpha} + e^{iK'_\alpha x_\alpha} \quad \text{in (6)}, \tag{8a}$$
$$e^{-iK'_\alpha x_\alpha} + e^{-iK_\alpha x_\alpha} \quad \text{in (6a)}.$$

Man bestätigt leicht auf Grund des Energiesatzes $k_\alpha^2 + k_{00}^2 = 0$ [Gl. (IV. 4. 8a)] und von $\varkappa_\alpha^2 = 0$ [Gl. (5a)] die Beziehung:

$$-(K_\alpha^2 + k_{00}^2) = K'^2_\alpha + k_{00}^2 = 2k_\alpha \varkappa_\alpha. \tag{8b}$$

Die Integration von (6) läßt sich nun unmittelbar ausführen in der Form

$$U = u - \frac{e a}{2hc}(D e^{iK_\alpha x_\alpha} - D' e^{iK'_\alpha x_\alpha})(\gamma \mathfrak{p}) A, \tag{9}$$

wo D und D' zwei sogleich zu bestimmende, von den γ abhängende Konstante sind. Der Summand u wurde, als Lösung der homogenen Gleichung $L = 0$ hinzugefügt, um für $a = 0$ den Anschluß an die ungestörte Eigenfunktion (7) herzustellen. Einsetzen von (9) in (6) liefert, wenn man die Exponential-Funktionen rechts und links gleichsetzt:

$$(\gamma_\alpha K_\alpha - i k_{00}) \cdot D = -1; \qquad (\gamma_\alpha K'_\alpha - i k_{00}) \cdot D' = +1.$$

Hieraus folgt:

$$(K_\alpha^2 + k_{00}^2) D = -(\gamma_\alpha K_\alpha + i k_{00}), \qquad (K'^2_\alpha + k_{00}^2) D' = (\gamma_\alpha K'_\alpha + i k_{00});$$

mithin nach (8b):

$$D = \frac{\gamma_\alpha K_\alpha + i k_{00}}{D_1}, \quad D' = \frac{\gamma_\alpha K'_\alpha + i k_{00}}{D_1}, \quad D_1 = 2k_\alpha \varkappa_\alpha. \tag{10}$$

Ebenso läßt sich (6a) integrieren durch den Ansatz

$$V = v - \frac{e a}{2hc} B(\gamma \mathfrak{p})(D e^{-iK_\alpha x_\alpha} - D' e^{-iK'_\alpha x_\alpha}). \tag{11}$$

Einsetzen in (6a) bestätigt, daß D und D' hier dieselben Werte (10) haben wie in (9).

Statt (9) und (11) können wir ersichtlich auch schreiben:

$$\begin{cases} U = \left[1 - \dfrac{e a}{2hc}(D e^{-i\varkappa_\alpha x_\alpha} - D' e^{+i\varkappa_\alpha x_\alpha})(\gamma \mathfrak{p})\right] u, \\ V = v\left[1 - \dfrac{e a}{2hc}(\gamma \mathfrak{p})(D e^{+i\varkappa_\alpha x_\alpha} - D' e^{-i\varkappa_\alpha x_\alpha})\right]. \end{cases} \tag{12}$$

Die Ausdrücke U_0, V_0 für den Anfangszustand entstehen aus U, V, wenn wir auf den rechten Seiten von (12) in $u, v, D, \ldots k'$ überall durch $k_{0\alpha}$ ersetzen.

Wir gehen jetzt zu dem aus Anfangszustand $U_0 V_0$ und Endzustand UV kombinierten elektrischen Strom über. Er ist nach (IV. 8. 14) gegeben durch

$$\vec{j} = i c e V_0 \vec{\gamma} U. \tag{13}$$

Einsetzen aus (12) und Ausmultiplizieren liefert ein Glied nullter Ordnung in a, welches dem ungestörten Zustand, also der unmodifizierten Rayleigh-Streuung entspricht und hier nicht interessiert, ferner ein Glied zweiter Ordnung in a, welches konsequenterweise zu vernachlässigen ist. Von den Gliedern erster Ordnung sind zwei von Stokesschem, zwei von Anti-Stokesschem Charakter. Wenn wir die letzteren durch ... andeuten, haben wir

$$\begin{aligned}\vec{j} = C v_0 (\gamma \mathfrak{p}) [\cdots - D_0' e^{-i \varkappa_\alpha x_\alpha}] \vec{\gamma} u \\ + C v_0 \vec{\gamma} [D e^{-i \varkappa_\alpha x_\alpha} - \cdots] (\gamma \mathfrak{p}) u, \quad C = \frac{-i c^2 a}{2h}.\end{aligned} \tag{13a}$$

In der Tat ist die Zeit-Abhängigkeit der hier hingeschriebenen Glieder, welche durch die Faktoren v_0, $\exp(-i \varkappa_4 x_4)$ und u bestimmt wird, mit Rucksicht auf (5a) und (7a) die folgende:

$$\begin{aligned}\exp[(-i k_{04} - i \varkappa_4 + i k_4) x_4] &= \exp\left[2\pi i \left(\nu - \frac{E - E_0}{h}\right) t\right] \\ &= \exp[2\pi i \nu' t]; \quad h\nu' = h\nu - (E - E_0),\end{aligned}$$

während sich als Zeitfaktor der nicht-hingeschriebenen Glieder ergibt:

$$\begin{aligned}\exp[(-i k_{04} + i \varkappa_4 + i k_4) x_4] &= \exp\left[-2\pi i \left(\nu + \frac{E - E_0}{h} t\right)\right] \\ &= \exp[-2\pi i \nu'' t]; \quad h\nu'' = h\nu + (E - E_0).\end{aligned}$$

Hier sind ν' und ν'' die in (2. 14) und (2. 14a) eingefuhrten Schwingungszahlen, mit dem einzigen Unterschied, daß die fruhere nicht-relativistische Energie-Differenz $W - W_0$ jetzt ersetzt ist durch die relativistische $E - E_0$.

Wir ziehen in (13a) den Zeitfaktor und alle raumabhängigen Faktoren heraus und nennen die konstanten, aber γ-haltigen Bestandteile von u, u_0, v, v_0 bzw. ψ, ψ_0, $\bar{\psi}$, $\bar{\psi}_0$. Der durch (13a) dargestellte Stokessche Anteil des Stromes (er heiße j_1) schreibt sich dann

$$\begin{aligned}\vec{j}_1 &= C \bar{\psi}_0 F \psi e^{i(\vec{K} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})} \cdot e^{2\pi i \nu' t}, \\ F &= -(\gamma \mathfrak{p}) D_0' \vec{\gamma} + \vec{\gamma} D (\gamma \mathfrak{p}).\end{aligned} \tag{14}$$

Wir müssen aber neben (13) auch den „adjungierten" Strom in Betracht ziehen

$$\vec{j} = i c e V \vec{\gamma} U_0,$$

entsprechend dem „konjugierten" Strom bei nicht-relativistischer Rechnung. Auch dieser gibt zu einem Stokesschen und Anti-Stokesschen Anteil Anlaß. Nach Art von (13a) geschrieben hat man:

$$\vec{j} = C v (\gamma \mathfrak{p}) [D e^{i \varkappa_\alpha x_\alpha} - \cdots] \vec{\gamma} u_0$$
$$+ C v \vec{\gamma} [\cdots - D_0' e^{i \varkappa_\alpha x_\alpha}] (\gamma \mathfrak{p}) u_0,$$

wo nun der gemeinsame Zeitfaktor der ausgeschriebenen Glieder $\exp(-2\pi i \nu' t)$ ist. Daraus folgt in der Schreibweise von (14)

$$\text{(14a)} \qquad \begin{aligned} \vec{j}_2 &= - C \overline{\psi} \overline{F} \psi_0 e^{-i(\vec{K} - \vec{k}_0, \mathfrak{r})} e^{-2\pi i \nu' t}, \\ \overline{F} &= - (\gamma \mathfrak{p}) D \vec{\gamma} + \vec{\gamma} D_0' (\gamma \mathfrak{p}). \end{aligned}$$

Die Bezeichnung $\overline{F}$ deutet dabei an, daß diese Größe zu F adjungiert ist.

Für den Übergang vom Strom uber das Vektor-Potential zum Felde der Ausstrahlung konnen wir die Formeln des vorigen Paragraphen fast ungeändert benutzen, wobei nur statt des dortigen „konjugierten" Stromes j^* jetzt der „adjungierte" Strom j_2 zu treten hat. Wir erhalten so als Analogon zu (3. 1)

$$\text{(15)} \qquad \mathfrak{E} = \frac{2\pi i \nu'}{c^2} \frac{e^{2\pi i \nu' \left(T - \frac{R}{c}\right)}}{R} \cdot \int j_1' e^{2\pi i \frac{\nu'}{c} (\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau$$
$$- \frac{2\pi i \nu'}{c^2} \frac{e^{-2\pi i \nu' \left(T - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int j_2' e^{-2\pi i \frac{\nu'}{c} (\mathfrak{r}\mathfrak{n})} d\tau.$$

Hier bedeutet das ' bei j_1 und j_2, daß der Zeitfaktor in den Ausdrucken (14) und (14a) wegzulassen ist, weil schon vor dem Integralzeichen berucksichtigt. Überdies denken wir uns, da es in (3. 1) auf die Komponente von j senkrecht zu $\mathfrak{n}$, d. h. vgl. (3. 5d) auf $[j\,\mathfrak{n}]$ ankam, in j_1' und j_2' die vektorielle Multiplikation mit $\mathfrak{n}$ ausgefuhrt, so daß in (14) und (14a) F und $\overline{F}$ zu ersetzen ist durch $[F\,\mathfrak{n}]$ und $[\overline{F}\,\mathfrak{n}]$. Fassen wir die Konstanten in (14) und (14a) vorübergehend zusammen in C_1, C_2, so lassen sich die beiden Integrale (15), analog zu (3. 5), schreiben

$$\text{(15a)} \qquad \left.\begin{matrix} C_1 \\ C_2 \end{matrix}\right\} \int e^{\pm i \left(\vec{K} - \vec{k}_0 + \frac{2\pi \nu'}{c} \mathfrak{n}, \mathfrak{r}\right)} d\tau.$$

Die Bedeutung von C_1 und C_2 ist hiernach und nach (14), (14a)

$$\text{(15b)} \qquad C_1 = C \overline{\psi}_0 [F\,\mathfrak{n}] \psi, \quad C_2 = C \overline{\psi} [\overline{F}\,\mathfrak{n}] \psi_0 = \overline{C}_1.$$

Da das Integral in (15a) divergent ist, führen wir die Zackenfunktion Z_0 aus (3. 6) ein. Die Integration läßt sich dann wie in (3. 7) ausführen und liefert als Analogon zu (3. 14):

$$(16) \quad \mathfrak{E} = \frac{2\pi i \nu'}{c^2 R} \cdot \left(\frac{Z_0}{\Delta_0} \cdot \{C_1 e^{2\pi i \nu'\left(T-\frac{R}{c}\right)} - C_2 e^{-2\pi i \nu'\left(T-\frac{R}{c}\right)}\}\right)_{l=l_0}.$$

Wir gehen, indem wir alle möglichen Endzustände k berücksichtigen, nach der Vorschrift in (3. 15) über zu

$$(17) \qquad \int \mathfrak{E}^2 \, dk = \frac{4\pi^2}{c^4 R^2} \int \frac{Z_0^2}{\Delta_0^2} \nu'^2 (C_1 C_2 + C_2 C_1 + \cdots) \frac{d k_0}{\Delta}.$$

Hier sind die zeitabhängigen Teile der Klammer durch ... angedeutet, da sie bei der sogleich vorzunehmenden Zeit-Mittelung ohnehin wegfallen. Aus der Natur der Zackenfunktion ergibt sich wie in (3. 17) und (3. 18) Impuls- und Energie-Satz, und zwar jetzt in relativistischer Form. Im folgenden verstehen wir unter ν' den aus Impuls- und Energiesatz folgenden Comptonschen Wert (1. 2). Nach Integration uber die Zackenfunktion ist weiterhin uberall $\vec{k}_0 = 0$ zu setzen und es wird die Anfangs-Energie E_0 mit der Ruhenergie E_{00} identisch, so daß wir fur letztere weiterhin E_0 schreiben können.

Zur endgultigen Ausrechnung von (17) bemerken wir, daß $C_1 C_2 = C_2 C_1$ ist; in der Tat wird $C_2 C_1$, wie wir sehen werden, γ-frei. Indem wir zugleich die Mittelung nach der Zeit ausfuhren und C_1, C_2 aus (15b) einsetzen, erhalten wir als Analogon zu (3. 19)

$$(17a) \qquad \int \overline{\mathfrak{E}^2} \, dk = \frac{8\pi^2}{c^4} \frac{C^2}{R^2} \frac{\nu'^2}{\Delta_0^2 \Delta} \, \overline{\psi} [\overline{F} \mathfrak{n}] \psi_0 \overline{\psi}_0 [F \mathfrak{n}] \psi.$$

Hier tragen wir den Wert von C aus (13a) und die Bedeutung von Δ_0, Δ aus (3. 22), (3. 28) ein und gehen nach (3. 19a) zur Ausstrahlung $\overline{\mathfrak{S}}$ uber. Wir erhalten:

$$(17b) \qquad \overline{\mathfrak{S}} = \frac{\pi}{2} \frac{c}{R^2} \left(\frac{e^2 a}{c^2 h}\right)^2 \frac{E}{E_0} \cdot \frac{\nu'^3}{\nu} \Phi$$

mit der Abkurzung

$$(18) \qquad \Phi = \overline{\psi} [\overline{F} \mathfrak{n}] \psi_0 \overline{\psi}_0 [F \mathfrak{n}] \psi$$

und, wenn wir durch Division mit $\overline{\mathfrak{S}}_0$, Gl. (3. 20a), die relative Ausstrahlung bilden:

$$(18a) \qquad S = \left(\frac{e^2}{c \hbar R}\right)^2 \frac{E}{E_0} \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3 \Phi.$$

Jetzt ist nur noch die Bedeutung von Φ zu ermitteln. Sehr einfach ist zunächst die Berechnung des inneren Bestandteils $\psi_0 \overline{\psi}_0$ in (18). Wir denken

uns diesen gemittelt uber die beiden, nicht beobachtbaren Spin-Möglichkeiten des ruhenden Elektrons. Dann können wir Gl. (VII. 7. 18) anwenden, wenn wir dort fur das ruhende Elektron setzen $\vec{k}_2 = 0$, $E_2 = E_0$; die dortigen Symbole Γ_2 und $\overline{\Gamma}_2$ haben dann dieselbe Bedeutung wie unsere jetzigen ψ_0 und $\overline{\psi}_0$. Wir erhalten also aus der angezogenen Gleichung

$$\sum \psi_0 \overline{\psi}_0 = \tfrac{1}{2}(1 + \gamma_4)$$

und daher für unseren Mittelwert

$$\psi_0 \overline{\psi}_0 = \tfrac{1}{4}(1 + \gamma_4). \tag{19}$$

Sodann betrachten wir die Größe $D_1 D$ aus Gl. (10):

$$D_1 D = (\vec{\gamma} \vec{K}) + \gamma_4 K_4 + i k_{00}. \tag{20}$$

Nach (8) ist $\vec{K} = \vec{k} - \vec{\varkappa}$ und nach dem Impulssatz (bei anfangs ruhendem Elektron)

$$\vec{k} - \vec{\varkappa} = -\frac{2\pi\nu'}{c}\,\mathfrak{n}. \tag{20a}$$

Mit Rucksicht auf (7a) und (5a) geht daraufhin (20) uber in

$$D_1 D = -\frac{2\pi\nu'}{c}(\gamma\,\mathfrak{n}) + i\gamma_4\left(\frac{E}{hc} - \frac{2\pi\nu}{c}\right) + \frac{iE_0}{hc}. \tag{20b}$$

Hier benutzen wir den Energiesatz, welcher (bei anfangs ruhendem Elektron) geschrieben werden kann:

$$h\nu - E = h\nu' - E_0 \tag{20c}$$

und erhalten durch Einsetzen in (20b):

$$D_1 D = -\frac{2\pi\nu'}{c}\{(\gamma\,\mathfrak{n}) + i\gamma_4\} + \frac{iE_0}{hc}(1 + \gamma_4). \tag{20d}$$

Ferner ergibt sich fur D_1 nach (10) und (20a):

$$\tfrac{1}{2} D_1 = (\vec{k}\vec{\varkappa}) + k_4 \varkappa_4 = \frac{2\pi\nu}{c}\left(-\frac{2\pi\nu'}{c}(\mathfrak{n}\,\mathfrak{e}) + \frac{2\pi\nu}{c} - \frac{E}{hc}\right)$$

oder bei abermaliger Benutzung des Energiesatzes (20c):

$$\tfrac{1}{2} D_1 = \frac{2\pi\nu}{c}\left\{\frac{2\pi\nu'}{c}[1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{e})] - \frac{E_0}{hc}\right\}. \tag{20e}$$

Dies läßt sich mittels der Comptonschen Gl. (1. 2) vereinfachen. Sie liefert nämlich mit $\cos\vartheta = (\mathfrak{n}\,\mathfrak{e})$:

$$1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{e}) = \frac{E_0}{h}\left(\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu}\right), \tag{20f}$$

woraufhin (20e) übergeht in

(20g) $$\tfrac{1}{2} D_1 = -\frac{2\pi\nu'}{c}\cdot\frac{E_0}{\hbar c}.$$

Somit ergibt sich aus (20d, g)

(21) $$D = \frac{\hbar c}{2E_0}\left((\gamma\mathfrak{n}) + i\gamma_4\right) - \frac{i c}{4\pi\nu'}(1+\gamma_4).$$

Ähnlich, aber wegen $\vec{k}_0 = 0$ direkter, folgt aus (10)

(21a) $$D_0' = -\frac{\hbar c}{2E_0}\left((\gamma\mathfrak{e}) + i\gamma_4\right) - \frac{i c}{4\pi\nu}(1+\gamma_4).$$

Nach (14) hat man also

(22) $$[F\mathfrak{n}] = \frac{\hbar c}{2E_0}\{(\gamma\mathfrak{p})\left((\gamma\mathfrak{e})+i\gamma_4\right)[\gamma\mathfrak{n}] + [\gamma\mathfrak{n}]\left((\gamma\mathfrak{n})+i\gamma_4\right)(\gamma\mathfrak{p})\} + \cdots$$

Hier gehen die durch ... angedeuteten Terme aus den zweiten Gliedern der rechten Seiten von (21) und (21a) hervor und enthalten daher den Faktor $(1+\gamma_4)$. Sie verschwinden, weil sie in (18) von vorn mit dem Faktor

$$\psi_0\overline{\psi}_0 = \tfrac{1}{4}(1+\gamma_4)$$

multipliziert sind, von dem sie entweder durch $(\gamma\mathfrak{p})$ oder $[\gamma\mathfrak{n}]$ getrennt sind, und weil sich $1+\gamma_4$ beim Herüberschieben über diese letzteren Größen in $1-\gamma_4$ verwandelt.

Zur weiteren Reduktion des in (22) ausgeschriebenen γ-Ausdrucks sind einige Umformungen nützlich:

a) Man kann das erste $(\gamma\mathfrak{p})$ der $\{\cdots\}$ von (22) unter Vorzeichen-Wechsel nach rechts über $(\gamma\mathfrak{e}) + i\gamma_4$ hinüberziehen, ebenso das zweite $[\gamma\mathfrak{n}]$ über $(\gamma\mathfrak{n}) + i\gamma_4$ nach den leicht zu beweisenden Formeln

$$(\gamma\mathfrak{p})(\gamma\mathfrak{e}) + (\gamma\mathfrak{e})(\gamma\mathfrak{p}) = 2(\mathfrak{e}\mathfrak{p}) = 0,$$
$$[\gamma\mathfrak{n}](\gamma\mathfrak{n}) + (\gamma\mathfrak{n})[\gamma\mathfrak{n}] = 2[\mathfrak{n}\mathfrak{n}] = 0.$$

Dadurch erhält man für die $\{\}$ von (22)

(23) $$\{\} = -\left((\gamma\mathfrak{e}) + i\gamma_4\right)(\gamma\mathfrak{p})[\gamma\mathfrak{n}] - \left((\gamma\mathfrak{n}) + i\gamma_4\right)[\gamma\mathfrak{n}](\gamma\mathfrak{p}).$$

b) Ersichtlich gilt:

$$(\gamma\mathfrak{p})\gamma = \mathfrak{p} - [\mathfrak{p}\gamma]\tau, \qquad \tau = \gamma_{123},$$
$$\gamma(\gamma\mathfrak{p}) = \mathfrak{p} + [\mathfrak{p}\gamma]\tau.$$

Die erste dieser Formeln ist auf die beiden letzten Faktoren des ersten Terms von (23) anzuwenden, die zweite auf die beiden letzten des zweiten. Auf diese Weise entsteht aus (23)

(24) $$\{\} = -\left((\gamma\mathfrak{e}) + i\gamma_4 + (\gamma\mathfrak{n}) + i\gamma_4\right)[\mathfrak{p}\mathfrak{n}] + (\gamma, \mathfrak{e}-\mathfrak{n})\left[[\mathfrak{p}\gamma]\mathfrak{n}\right]\tau.$$

c) Wir beachten, daß nach (18) diese {} zwischen $\overline{\psi}_0$ und ψ eingeschlossen ist und bilden daraufhin

$$\Psi = \overline{\psi}_0 \{(\gamma\, \mathfrak{e}) + i\gamma_4 + (\gamma\, \mathfrak{n}) + i\gamma_4\}\, \psi. \tag{25}$$

Zur Vereinfachung dieses Ausdrucks schreiben wir die Gln. (20a, c) für Impuls- und Energiesatz nochmals hin und multiplizieren mit den links angedeuteten Faktoren:

$$\begin{array}{c|l} \gamma\, c & \dfrac{h\nu}{c}\mathfrak{e} - \dfrac{h\nu'}{c}\mathfrak{n} = \hbar\vec{k} \\ i\gamma_4 & h\nu - h\nu' = E - E_0. \end{array}$$

Durch Addition derselben entsteht:

$$\begin{aligned} h\nu\left((\gamma\, \mathfrak{e}) + i\gamma_4\right) - h\nu'\left((\gamma\, \mathfrak{n}) + i\gamma_4\right) \\ = \hbar c(\gamma\vec{k}) + i\gamma_4 E - iE_0 - i\gamma_4 E_0 + iE_0. \end{aligned} \tag{25a}$$

Hier sind rechter Hand die Glieder $\pm\, iE_0$ aus folgendem Grunde hinzugefügt: Nach der Dirac-Gleichung (2) ist

$$0 = \frac{i}{\hbar c}\left(\hbar c(\gamma\vec{k}) + i\gamma_4 E - iE_0\right)\psi,$$

und nach (3) für $k_0 = 0$:

$$0 = \frac{i}{\hbar c}\,\overline{\psi}_0\,(i\gamma_4 E_0 - iE_0).$$

Multipliziert man also (25a) von vorn mit $\overline{\psi}_0$, von hinten mit ψ, wie Gl. (25) nahelegt, so verschwindet die rechte Seite und man hat:

$$\nu\,\overline{\psi}_0\left((\gamma\, \mathfrak{e}) + i\gamma_4\right)\psi - \nu'\,\overline{\psi}_0\left((\gamma\, \mathfrak{n}) + i\gamma_4\right)\psi = 0. \tag{25b}$$

Setzt man nun noch etwa

$$\nu = \frac{\nu+\nu'}{2} + \frac{\nu-\nu'}{2}, \qquad \nu' = \frac{\nu+\nu'}{2} - \frac{\nu-\nu'}{2},$$

so geht (25b) mit Rücksicht auf die Bedeutung von Ψ, Gl. (25), über in

$$\frac{\nu+\nu'}{2}\,\overline{\psi}_0\,(\gamma, \mathfrak{e} - \mathfrak{n})\,\psi + \frac{\nu-\nu'}{2}\,\Psi = 0.$$

Man erhält daher als vereinfachten Ausdruck für Ψ

$$\Psi = \frac{\nu+\nu'}{\nu-\nu'}\,\overline{\psi}_0\,(\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e})\,\psi \tag{25c}$$

d) Wir bilden jetzt nach (24) und (25)

$$\overline{\psi}_0\{\}\,\psi = -\Psi[\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}] - \overline{\psi}_0\,(\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e})\left[[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}\right]\tau\,\psi$$

und erhalten mit (25c) und (22):

$$\overline{\psi}_0 [F \mathfrak{n}] \psi = -\frac{\hbar c}{2 E_0} \overline{\psi}_0 (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e}) \left(\frac{\nu + \nu'}{\nu - \nu'} [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}] + [[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}]\, \tau \right) \psi.$$

Der adjungierte Ausdruck ist

$$\overline{\psi} [\overline{F} \mathfrak{n}] \psi_0 = \frac{\hbar c}{2 E_0} \overline{\psi} \left(\frac{\nu + \nu'}{\nu - \nu'} \cdot [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}] - [[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}]\, \tau \right) (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e})\, \psi_0$$

und das Produkt beider nach (18)

$$(26) \quad \Phi = -\left(\frac{\hbar c}{2 E_0}\right)^2 \overline{\psi} \left(\frac{\nu + \nu'}{\nu - \nu'} [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}] - [[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}]\, \tau \right) \cdots \left(\frac{\nu + \nu'}{\nu - \nu'} [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}] + [[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}]\, \tau \right) \psi.$$

Das hier durch ... angedeutete Mittelstuck hat die Bedeutung

$$\cdots = (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e})\, \psi_0\, \overline{\psi}_0 (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e})$$

und berechnet sich nach (19) zu

$$\cdots = \tfrac{1}{4} (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e}) (1 + \gamma_4) (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e}) = \tfrac{1}{4} (\gamma, \mathfrak{n} - \mathfrak{e})^2 (1 - \gamma_4)$$
$$= \tfrac{1}{4} (\mathfrak{n} - \mathfrak{e})^2 (1 - \gamma_4) = \tfrac{1}{2} (1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{e}))(1 - \gamma_4).$$

Somit können wir statt (26) schreiben ($1 - \gamma_4$ ist mit dem darauffolgenden Faktor vertauschbar):

$$(26\,\text{a}) \quad \Phi = -\frac{1}{8} \left(\frac{\hbar c}{E_0}\right)^2 \overline{\psi} \left\{ \left(\frac{\nu + \nu'}{\nu - \nu'}\right)^2 \cdot [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]^2 - [[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}]^2 \tau^2 \right\} (1 - \gamma_4)(1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{e}))\, \psi.$$

Hier ist noch der zweite Term in der $\{\}$ zu reduzieren. Wegen $\tau^2 = -1$ schreiben wir dafur

$$[\mathfrak{q}\,\mathfrak{n}]^2 \text{ mit der Abkurzung } \mathfrak{q} = [\mathfrak{p}\,\gamma].$$

Allgemein gilt fur einen beliebigen Vektor $\mathfrak{q}$ und den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ nach dem Pythagoras

$$(26\,\text{b}) \qquad \mathfrak{q}^2 = (\mathfrak{q}, \mathfrak{n})^2 + [\mathfrak{q}, \mathfrak{n}]^2, \quad \text{also} \quad [\mathfrak{q}\,\mathfrak{n}]^2 = \mathfrak{q}^2 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{q})^2.$$

Es ist aber in unserem Falle wegen der γ-Relationen:

$$(26\,\text{c}) \qquad \mathfrak{q}^2 = [\mathfrak{p}\,\gamma]^2 = 2\,|\mathfrak{p}|^2 = 2,$$

$$(26\,\text{d}) \qquad (\mathfrak{n}\,\mathfrak{q})^2 = (\mathfrak{n}\,[\mathfrak{p}\,\gamma])^2 = (\gamma\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{p}])^2 = [\mathfrak{n}\,\mathfrak{p}]^2,$$

somit, bei nochmaliger Anwendung von (26b)

$$(26\,\text{e}) \qquad (\mathfrak{n}\,\mathfrak{q})^2 = \mathfrak{p}^2 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2 = 1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2.$$

Im Ganzen ergibt sich hiernach

$$-[[\mathfrak{p}\,\gamma]\,\mathfrak{n}]^2 \tau^2 = 2 - 1 + (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2 = 1 + (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2.$$

Gl. (26a) lautet also definitiv:

$$(27)\qquad \Phi = \frac{1}{8}\left(\frac{\hbar c}{E_0}\right)^2 \left\{\left(\frac{\nu+\nu'}{\nu-\nu'}\right)^2 [\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]^2 + 1 + (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2\right\}\left(1-(\mathfrak{n}\,\mathfrak{e})\right)\cdot\overline{\psi}\,(\gamma_4 - 1)\,\psi.$$

Der letzte Faktor ist uns wohlbekannt. Bei richtiger Normierung der Wellenfunktion des Rückstoß-Elektrons ist nämlich, vgl. (IV. 5. 47, 48)

$$\overline{\psi}\,\gamma_4\,\psi = \Gamma, \qquad \overline{\psi}\,\psi = \frac{E_0}{E}\,\Gamma,$$

wo Γ unser Reduktionsfaktor (IV. 5. 30) ist, der unterdrückt werden kann. Somit haben wir mit Rücksicht auf (20c):

$$(27\text{a})\qquad \overline{\psi}\,(\gamma_4 - 1)\,\psi = \frac{E - E_0}{E} = \frac{h\,(\nu-\nu')}{E}.$$

Mit dem vorletzten Faktor in (27) vereinigt ergibt dies nach der Compton-Gleichung (20f):

$$(27\text{b})\qquad \left(1-(\mathfrak{n}\,\mathfrak{e})\right)\overline{\psi}\,(\gamma_4 - 1)\,\psi = \frac{E_0}{E}\,\frac{(\nu-\nu')^2}{\nu\,\nu'}.$$

Somit geht (27) über in

$$\Phi = \frac{1}{8}\,\frac{E_0}{E}\left(\frac{\hbar c}{E_0}\right)^2 \left\{\frac{(\nu+\nu')^2}{\nu\,\nu'}\,[\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]^2 + \left(1+(\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2\right)\frac{(\nu-\nu')^2}{\nu\,\nu'}\right\}$$

$$= \frac{1}{8}\,\frac{E_0}{E}\left(\frac{\hbar c}{E_0}\right)^2 \left\{\left(\frac{\nu}{\nu'}+\frac{\nu'}{\nu}\right)\left([\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]^2 + 1 + (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2\right) + 2\left([\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]^2 - 1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2\right)\right\}.$$

Dies vereinfacht sich nach der in (26b) enthaltenen Gleichung

$$[\mathfrak{p}\,\mathfrak{n}]^2 = 1 - (\mathfrak{n}\,\mathfrak{p})^2,$$

wenn wir wie früher den Winkel zwischen $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{n}$ mit Θ bezeichnen, zu

$$(28)\qquad \Phi = \frac{1}{4}\,\frac{E_0}{E}\left(\frac{\hbar c}{E_0}\right)^2 \left\{\frac{\nu}{\nu'}+\frac{\nu'}{\nu} - 2\cos^2\Theta\right\}.$$

Hier ist aber noch daran zu erinnern, daß wir in (17) über alle Endzustände des austretenden Elektrons summieren sollten. In (17) war bereits die Integration nach k ausgeführt. Es gehören aber zu jedem k zwei Eigenfunktionen entgegengesetzten Spins. Die Summation über die beiden Spin-Richtungen ergibt, da unser Resultat den Spin nicht mehr enthält, einfach den Faktor 2. Einsetzen dieses verdoppelten Wertes von Φ in (18a) liefert dann unmittelbar die Klein-Nishina-Formel für polarisierte Strahlung

$$(29)\qquad S = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{E_0\,R}\right)^2\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3\left\{\frac{\nu}{\nu'}+\frac{\nu'}{\nu} - 2\cos^2\Theta\right\}.$$

Für **unpolarisierte** Strahlung hat man, wie wir in den Gln. (30), (31) des vorigen Paragraphen sahen, zu ersetzen

$$\sin^2\Theta \quad \text{durch} \quad \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$$

also

$$2\cos^2\Theta \quad \text{durch} \quad \sin^2\vartheta,$$

wo ϑ den Streuwinkel (zwischen $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{n}$ gemessen) bedeutet. Daher ergibt sich als Klein-Nishina-Formel fur unpolarisierte Strahlung

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{E_0 R}\right)^2\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3\left\{\frac{\nu}{\nu'}+\frac{\nu'}{\nu}-\sin^2\vartheta\right\}. \tag{30}$$

Der Zusammenhang mit dem vorigen Paragraphen wird dadurch hergestellt, daß wir $\frac{\nu-\nu'}{\nu}$ als kleine Größe erster Ordnung ansehen. Dann wird bis auf Größen zweiter Ordnung:

$$\frac{\nu}{\nu'}+\frac{\nu'}{\nu}=2$$

und es geht (29) in (3. 29), (30) in (3. 31) uber.

Die ursprüngliche, von Klein-Nishina angegebene Form des Resultats erhält man aus (29) und (30), wenn man dort ν' mittels der Comptongleichung (1. 2) durch ν ausdrückt:

$$\nu' = \frac{\nu}{1+\alpha(1-\cos\vartheta)}, \qquad \text{wo} \quad \alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda} = \frac{h\nu}{mc^2} \tag{31}$$

(also nicht gleich der Feinstruktur-Konstanten!). Man errechnet dann leicht aus (30):

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{E_0 R}\right)^2\frac{1}{[1+\alpha(1-\cos\vartheta)]^3}\left\{1+\cos^2\vartheta+\alpha^2\frac{(1-\cos\vartheta)^2}{1+\alpha(1-\cos\vartheta)}\right\}. \tag{32}$$

Die letzte Formel ist besonders bequem, wenn wir schließlich dazu ubergehen, den Streu-Koeffizienten σ zu berechnen, d. h. den relativer Energieverlust, den die einfallende (unpolarisierte) Strahlung durch Compton Prozesse erleidet. Dieser Energieverlust besteht zum Teil in der modi fizierten[1]) Wellenstrahlung, zum Teil in der damit gekoppelten Korpus kular-Strahlung der Rückstoß-Elektronen. Die Energie der ersteren is im Einzelprozeß $h\nu'$, die der letzteren $h(\nu-\nu')$, der gesamte Energie

[1]) Die unmodifizierte Rayleighsche Streuung kommt beim freien Elektron nicht in Betracht (hat verschwindende Energie), weil für sie der Impulssatz nich erfüllt werden kann. Dies wurde am Anfang dieses Kapitels betont und wird in nächsten Paragraphen weiter ausgeführt werden.

verlust wird also $h\nu$. Da in unserem S nur die Wellenstrahlung $h\nu'$ enthalten ist, haben wir den Wert (32) für S im Verhältnis $\nu : \nu'$ zu vergrößern, wenn wir nach dem gesamten Energieverlust fragen. Wir erhalten daher den Streu-Koeffizienten σ, wenn wir $(\nu/\nu')\, S$ über die Kugel vom Radius R integrieren:

$$\sigma = \int \frac{\nu}{\nu'} S \, d\omega, \quad d\omega = 2\pi R^2 \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{33}$$

Die Ausführung der Integration liefert mit den Abkurzungen $x = \cos\vartheta$, $\xi = 1 + \alpha - \alpha x$:

$$\sigma = \frac{\pi e^4}{E_0^2} \{J_1 + J_2 + \alpha^2 (J_3 - 2 J_4 + J_5)\}. \tag{34}$$

$$J_1 = \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\xi^2} = \frac{1}{\alpha} \int_1^{1+2\alpha} \frac{d\xi}{\xi^2} = \frac{2}{1 + 2\alpha},$$

$$J_2 = \int \frac{x^2\, dx}{\xi^2} = \frac{2}{\alpha^2} \frac{2 + 4\alpha + \alpha^2}{1 + 2\alpha} - \frac{2(1+\alpha)}{\alpha^3} \log(1 + 2\alpha),$$

$$J_3 = \int \frac{dx}{\xi^3} = \frac{2(1+\alpha)}{(1+2\alpha)^2},$$

$$J_4 = \int \frac{x\, dx}{\xi^3} = \frac{2\alpha}{(1+2\alpha)^2},$$

$$J_5 = \int \frac{x^2\, dx}{\xi^2} = \frac{2}{\alpha^2} \frac{1+\alpha}{(1+2\alpha)^2} (-1 - 2\alpha + \alpha^2) + \frac{1}{\alpha^3} \log(1 + 2\alpha).$$

Durch Einsetzen in (34) folgt:

$$\sigma = \frac{2\pi e^4}{E_0^2} \left\{ \frac{\alpha + 1}{\alpha^2} \left[\frac{2(\alpha+1)}{2\alpha + 1} - \frac{1}{\alpha} \log(2\alpha + 1) \right] + \frac{1}{2\alpha} \log(2\alpha + 1) - \frac{3\alpha + 1}{(2\alpha + 1)^2} \right\}. \tag{34a}$$

Fur $\alpha = 0$ ergibt sich durch Grenzubergang der bekannte Wert, vgl. Bd. I, Gl. (I. 5. 8)

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{E_0^2}. \tag{34b}$$

In Fig. 41 ist σ/σ_0 zur Abszisse α aufgetragen und mit den Beobachtungswerten verglichen. Der Punkt $\alpha = 5{,}1$, $\lambda = 4{,}7$ X-E. gehört zu der homogenen γ-Strahlung von Th C'', Beobachter[1]): Meitner und Hupfeld sowie

[1]) L. Meitner und H. H. Hupfeld, Phys. Zeitschr. **31**, 947 (1930) und Zeitschr. f. Phys. **67**, 147 (1931); G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. **128**, 345 (1930).

Tarrant. Die Punkte für $\alpha < 0{,}5$, harte Röntgenstrahlen, sind nach älteren Beobachtungen von Hewlett[1]) durch Compton[2]) berechnet. Als streuendes Material wurde hierbei Kohle benutzt. Auch der Punkt für ThC'' entspricht Kohle als Streukörper. Bei höherem Atomgewicht der streuenden Substanz

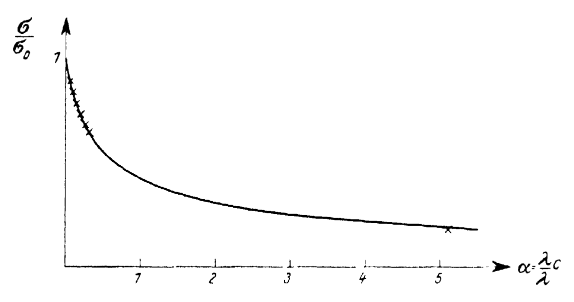


Fig. 41. Relativer Streu-Koeffizient $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ in Abhängigkeit von der Härte der einfallenden Strahlung $\alpha = \frac{h\nu}{E_0} = \frac{\lambda_c}{\lambda}$. Vergleich mit den Beobachtungen an harten Röntgen- und γ-Strahlen.

ergibt sich nach Meitner und Hupfeld eine systematische Zunahme der Absorption, die auf Paar-Erzeugung (vgl. Kap. IV, § 10) zurückzuführen ist. Würden wir den Thorium-Punkt statt nach Klein-Nishina nach der Formel (3. 31) berechnen, so würde er außerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen fallen.

§ 5

Der Compton-Effekt an gebundenen Elektronen. Atomform-Faktor, Verhältnis von Compton- zu Rayleigh-Streuung

Wir gehen zum nicht-relativistischen Fall zurück und denken an das Wasserstoff-Atom (ein Elektron, Schrödingersche Eigenfunktionen). Während beim freien Elektron in Gl. (3. 2) der Beitrag des ersten Bestandteils zum Strome Null war, vgl. (3. 34), wird dieses Glied beim gebundenen Elektron nicht mehr exakt verschwinden, aber immerhin bei schwacher Bindung klein sein. Das Hauptglied[3]) bleibt nach wie vor das zweite Glied

[1]) C. W. Hewlett, Phys. Rev. **17**, 284 (1921).

[2]) A. H. Compton, ebenda **21**, 500 (1923).

[3]) Wentzel nennt dieses „eigentliches“, das von uns vernachlässigte „uneigentliches Streuglied“ und behandelt letzteres als klein von erster Ordnung gegen ersteres. Vgl. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XXIV, 1. Teil, 2. Aufl., S. 770.

von (3. 2). Wir beschränken uns auf dieses und haben dann den Vorteil, daß wir mit den ungestörten Eigenfunktionen u_0, u auskommen. Die Störungsrechnung, die beim gebundenen Elektron sich sonst umständlich gestaltet (Entwicklung nach Eigenfunktionen, Resonanznenner, vgl. die S. 569 zitierten Arbeiten von Wentzel und Waller) ist dabei entbehrlich.

Wir schreiben also nach (3. 2) und (2. 2)

$$\text{(1)}\qquad \left\{\begin{aligned} &\vec{\jmath} = \cdots - \frac{e^2}{E_0}\,\mathfrak{A}\, u_0^* u,\\ &u = \psi e^{-i\omega t}, \quad u_0^* = \psi_0^* e^{+i\omega_0 t},\\ &\omega = +\frac{W}{h}, \quad \omega_0 = -\frac{W_0}{h}, \end{aligned}\right.$$

wo W_0 die Bindungs-Energie im Grundniveau des diskreten Spektrums ist, während W zum kontinuierlichen Spektrum gehört. Für $\mathfrak{A}$ benutzen wir die Darstellung aus (4. 5)

$$\text{(2)}\qquad \mathfrak{A} = \frac{a}{2}\,\mathfrak{p}\cdot\left(e^{2\pi i\nu\left(t-\frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)} + e^{-2\pi i\nu\left(t-\frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)}\right).$$

Der Stokessche Anteil des Stromes entsteht aus dem ersten Summanden von $\mathfrak{A}$ und hat den Zeitfaktor

$$e^{2\pi i\nu' t}$$

mit der folgenden Bedeutung von ν':

$$\text{(3)}\qquad h\nu' = h\nu - h(\omega - \omega_0) = h\nu - (W + W_0).$$

Der räumliche Faktor wird (ψ_0 ist im Gegensatz zu ψ reell)

$$\psi_0\,\psi\, e^{-2\pi i\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}.$$

Somit

$$\text{(4)}\qquad \vec{\jmath} = \cdots - \frac{e^2 a}{2E_0}\,\mathfrak{p}\, e^{2\pi i\nu' t}\,\psi_0\,\psi\, e^{-2\pi i\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}.$$

Daraus berechnet sich das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ der Ausstrahlung für einen hinreichend entfernten Aufpunkt nach (I. 8. 21). Die Komponente senkrecht zur Ausstrahlungsrichtung bilden wir dadurch, daß wir in (4) $\mathfrak{p}$ ersetzen durch $\mathfrak{p}_\perp = \sin\Theta$, vgl. (3. 5c); also:

$$\text{(4a)}\qquad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{E} = \frac{e^2 a}{2E_0 R}\cdot\frac{2\pi i\nu'}{c}\sin\Theta\Big\{& e^{2\pi i\nu'\left(t-\frac{R}{c}\right)}\int\psi_0\,\psi\, e^{2\pi i\eta}\,d\tau\\ &- e^{-2\pi i\nu'\left(t-\frac{R}{c}\right)}\int\psi_0\,\psi^*\, e^{-2\pi i\eta}\,d\tau\Big\},\\ \eta = \Big(-\frac{\nu}{c}\,\mathfrak{e} + \frac{\nu'}{c}\,&\mathfrak{n},\mathfrak{r}\Big). \end{aligned}\right.$$

Irgendwelche Hinzufügung eines Konvergenzfaktors (einer Impuls-Unschärfe) erübrigt sich, da ja ψ_0 für hinreichendes Verschwinden im Unendlichen des Lagenraumes sorgt (die Impuls-Unschärfe wird hier durch die atomare Bewegung des gebundenen Elektrons von selbst geliefert). Aus (4a) folgt durch Mittelbildung nach der Zeit, zu der nur das Produktglied beiträgt:

$$(4\text{b}) \quad \overline{\mathfrak{E}^2} = \left(\frac{e^2 a}{E_0 R}\right)^2 \frac{2\pi^2 \nu'^2}{c^2} \sin^2\Theta \int \psi_0 \psi e^{2\pi i \eta} d\tau \int \psi_0 \psi^* e^{-2\pi i \eta} d\tau .$$

Wir bilden den mittleren Energiestrom $\overline{\mathfrak{S}} = c\,\overline{\mathfrak{E}^2}/4\pi$ im Verhältnis zum einfallenden Energiestrom $\overline{\mathfrak{S}}_0$, Gl. (3. 20a):

$$(5) \quad \frac{\overline{\mathfrak{S}}}{\overline{\mathfrak{S}}_0} = \left(\frac{e^2}{E_0}\right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \frac{\sin^2\Theta}{R^2} \int \psi_0 \psi e^{2\pi i \eta} d\tau \int \psi_0 \psi^* e^{-2\pi i \eta} d\tau ;$$

bei unpolarisierter Strahlung tritt an die Stelle von $\sin^2\Theta$, vgl. z. B. Gl. (3. 30):

$$(6) \quad \frac{1 + \cos^2\vartheta}{2} .$$

Bisher haben wir mit einer willkurlich herausgegriffenen Eigenfunktion ψ des kontinuierlichen Spektrums, also mit einem bestimmten Energiewert W und, vgl. (3), einer bestimmten Frequenz ν' gerechnet. Prinzipiell tragen aber alle Frequenzen ν' zur Compton-Strahlung bei, die mit Gl. (3) verträglich sind. Dabei sind auch die Energie-Niveaus $W = -W_k$ des diskreten Spektrums in Betracht zu ziehen. Nur das Grundniveau $W = -W_0$, $\nu' = \nu$, ist auszuschließen, vgl. unten. Wir haben also ein im Prinzip unendlich ausgedehntes Compton-Spektrum teils kontinuierlichen, teils diskontinuierlichen Charakters. Daß es sich trotzdem praktisch auf eine leidlich scharfe Linie beschränkt, liegt nur darin, daß die Integrale in (5) fur alle Werte von ν' merklich verschwinden, die von einem gewissen Optimum (§ 6) merklich verschieden sind.

Jedenfalls haben wir hiernach (5) uber alle Werte von ν' zu summieren, die nach (3) möglich sind, und zwar wie früher, vgl. z. B. S. 584, i n k o h ä r e n t, da die Emissionen verschiedener ν' der Phase nach unabhängige Akte sind. Daß wir dabei alle Teile der ν'-Skala mit dem gleichen Gewichtsfaktor rechnen werden, begrunden wir dadurch, daß wir die kontinuierlichen Eigenfunktionen „pro Energie-Intervall ΔW" normieren. Wir setzen nämlich fest:

$$(7) \quad \int d\tau \frac{1}{\Delta W} \int_{W_1}^{W_2} dW' \, \psi^*(W') \, \psi(W) = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases},$$

je nachdem W im Integrations-Intervall $\Delta W = W_2 - W_1$ liegt oder nicht (vgl. Anm. 2 von S. 124). Da nun die Energieskala nach Gl. (3) linear mit der Skala der Schwingungszahlen ν' zusammenhängt, entsprechen gleichen ΔW auch gleiche $\Delta \nu'$. Bei unserer Normierung sind also auch alle Intervalle der ν'-Skala mit gleichem Gewicht zu rechnen.

Hiernach gelangen wir von (5) zu der summierten Ausstrahlung[1]):

$$S = \left(\frac{e^2}{E_0}\right)^2 \frac{\sin^2 \Theta}{R^2} \left(\frac{\bar{\nu}'}{\nu}\right)^2 \sum_{\nu'} \int f^* \psi_W \, d\tau \int f \psi_W^* \, d\tau, \tag{8}$$

mit den Abkürzungen

$$f = \psi_0 \, e^{-2\pi i \bar{\eta}}, \qquad f^* = \psi_0 \, e^{+2\pi i \bar{\eta}}; \tag{9}$$

der Index W in (8) zeigt an, daß ψ und ψ^* für den gleichen Energiewert W (gleiches ν'), sei es des kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Spektrums, zu bilden sind.

Indem wir $\sum\limits_{\nu'}$ zerlegen in eine Summation über die diskreten und eine Integration über die kontinuierlichen Eigenwerte, schreiben wir

$$\sum_{\nu'} = \sum_k{}' \int f^* \psi_k \, d\tau \cdot \int f \psi_k^* \, d\tau + \int_0^\infty \frac{dW}{\Delta W} \int f^* \psi_W \, d\tau \int f \psi_W^* \, d\tau. \tag{10}$$

Im Summenteil deutet $'$ bei $\sum$ an, daß der Grundzustand, wie schon oben bemerkt, auszuschließen ist. Im Integralteil haben wir die Hinzufügung des Differentials dW durch den Nenner ΔW wettgemacht, wobei natürlich zum Schluß der Grenzübergang $\Delta W = 0$ auszuführen ist.

Um nun in (10) zugleich die Summation und Integration auszuführen, denken wir uns f und f^* nach dem vollständigen System der Eigenfunktionen entwickelt:

$$\left\{ \begin{aligned} f &= \sum A_k \psi_k + \int_0^\infty dW \, a_W \, \psi_W, \\ f^* &= \sum A_k^* \psi_k^* + \int_0^\infty dW \, a_W^* \, \psi_W^*. \end{aligned} \right. \tag{11}$$

---

[1]) Die Summation erstreckt sich in (8) über alle Streufrequenzen ν', von der eingestrahlten Frequenz $\nu' = \nu$ bis hin zu $\nu' = 0$. Dabei ist der Faktor ν'^2, der eigentlich unter dem Summenzeichen stehen sollte, als Mittelwert $(\bar{\nu}')^2$ vor dasselbe gezogen, was offenbar bei der praktischen Schmalheit des Streuspektrums unbedenklich ist.

Ferner ist in (9) auch die eigentlich von ν' abhängende Phase η, Gl. (4a), durch einen Mittelwert $\bar{\eta}$ ersetzt, was für die nachfolgende Ausführung der Summation unerläßlich ist. Dies ist zulässig, wenn die in Wellenzahlen gemessene

Bekanntlich berechnen sich die A in Fourierscher Weise:

$$A_k = \int f\,\psi_k^*\,d\tau, \quad A_k^* = \int f^*\,\psi_k\,d\tau. \tag{12}$$

Um die entsprechende Darstellung der $a_{W'}$ zu erhalten, multipliziert man die erste Gl. (11) mit $\psi_{W''}^*\,d\tau$, integriert über alle $d\tau$ und berücksichtigt die Orthogonalität nicht nur zwischen diskretem und kontinuierlichem Spektrum, sondern auch zwischen den verschiedenen Teilen des kontinuierlichen Spektrums. Man erhält so:

$$\int f\,\psi_{W''}^*\,d\tau = \int d\tau\,\psi_{W''}^* \int_{W_1}^{W_2} d\,W\,a_{W'}\,\psi_{W'},$$

wobei das Intervall $\Delta W = W_2 - W_1$ den Wert $W = W''$ einschließt. Nach der in (7) enthaltenen Normierungsbedingung ist aber die rechte Seite der vorstehenden Gleichung gleich $a_{W''}\,\Delta W$. Schreiben wir schließlich W statt W', so haben wir:

$$a_W = \frac{1}{\Delta W}\int f\,\psi_W^*\,d\tau \quad \text{und daher auch} \quad a_W^* = \frac{1}{\Delta W}\int f^*\,\psi_W\,d\tau. \tag{13}$$

Nun berechnen wir aus (11) mit Rücksicht auf Orthogonalität und Normierung:

$$\int f^*\,f\,d\tau = \sum A_k^*\,A_k + \int_0^\infty d\,W\,a_W^*\,\Delta W\,a_W \tag{14}$$

und setzen auf der rechten Seite die Ausdrücke (12) und (13) ein. Dabei entsteht genau die rechte Seite von (10), mit dem einzigen Unterschied, daß in der Summe von Gl. (14) das Grundniveau mitzunehmen ist, dagegen in der Summe (10) wegzulassen war. Daraus folgt, wenn wir das Grundniveau dem Index $k = 0$ zuordnen, als Wert von (10):

$$\sum_{\nu'}{}' = \int f^*\,f\,d\tau - A_0^*\,A_0. \tag{15}$$

Es ist aber nach den Definitions-Gleichungen (9)

$$\int f^*\,f\,d\tau = \int \psi_0^2\,d\tau = 1$$

und nach (12)

$$A_0^*\,A_0 = \int \psi_0^2\,e^{2\pi i \eta_0}\,d\tau \cdot \int \psi_0^2\,e^{-2\pi i \eta_0}\,d\tau.$$

Breite des Gebietes merklicher Streuintensität klein ist im Vergleich zur reziproken Atomdimension, vgl. Gr. Wentzel, l. c. S. 777.

Drittens ist in (10) die obere Grenze der Integration nach W durch $W = \infty$ ersetzt, während sie nach dem Energiesatz (3) $W = h\nu - W_0$ betragen würde. Da es sich in (10) um ein konvergentes Integral handelt, ist auch dieser Fehler unbedeutend bei hinreichend großem $h\nu$.

Hier ist η_0 der Wert von η, der sich aus (4a) für $\nu' = \nu$ ergibt, nämlich

$$\eta_0 = \frac{\nu}{c}(\mathfrak{n} - \mathfrak{e}, \mathfrak{r}). \tag{16}$$

Daher nach (15)

$$\sum_{\nu'}{}' = 1 - \left| \int \psi_0^2 \, e^{2\pi i \eta_0} \, d\tau \right|^2$$

und nach (8)

$$S_C = \left(\frac{e^2}{E_0}\right)^2 \frac{\sin^2\Theta}{R^2} \left(\frac{\bar{\nu}'}{\nu}\right)^2 \left(1 - \left| \int \psi_0^2 \, e^{2\pi i \eta_0} \, d\tau \right|^2\right). \tag{17}$$

Der Index C deutet an, daß dieser Ausdruck für die Comptonsche (modifizierte oder inkohärente) Streuung gilt[1]). Durch den Index R werden wir im Gegensatz dazu die Rayleighsche (unmodifizierte oder kohärente) Streuung andeuten. Wir bemerken noch, daß die beiden ersten Faktoren von (17), wie schon bei (2. 32) hervorgehoben, der Ausdruck der klassischen Streuung sind, nach der Formel von H. Hertz und J. J. Thomson:

$$S_{cl} = \left(\frac{e^2}{E_0}\right)^2 \frac{\sin^2\Theta}{R^2}. \tag{18}$$

Wir wollen auch die kohärente oder Rayleighsche Streuung berechnen, bei welcher der Endzustand ψ mit dem Anfangszustande ψ_0 übereinstimmt. Da jetzt der Endzustand festgelegt ist und daher die in (8) vorgenommene Summation entfällt, können wir den Ausdruck für S_R direkt aus Gl. (5) entnehmen, indem wir dort $\nu' = \nu$, $\eta = \eta_0$, Gl. (16) einführen. Wir erhalten so

$$S_R = \left(\frac{e^2}{E_0}\right)^2 \frac{\sin^2\Theta}{R^2} \left| \int \psi_0^2 \, e^{2\pi i \eta_0} \, d\tau \right|^2. \tag{19}$$

Setzt man nun in (17)

$$\frac{\nu'}{\nu} = 1, \tag{20}$$

was für gewöhnliche Röntgenstrahlen (nicht aber für γ-Strahlen) sehr angenähert zutrifft, so hat man wegen (18) und (20) die interessante Beziehung, auf die Wentzel (l. c. S. 569) besonders hinweist:

$$S_R + S_C = S_{cl}, \tag{21}$$

[1]) Man darf von Gl. (17) aus nicht den Übergang zum freien Elektron machen, indem man etwa einfach $\psi_0 = 0$ setzt; dabei würde sich zwar die Form der Gl. (3. 29), aber nicht die richtige Potenz von ν'/ν ergeben. Der Grund liegt an den jetzt gemachten Vernachlässigungen, insbesondere an der Mittelung von η, vgl. Anm. 1 von S. 605.

d. h. die wellenmechanisch berechnete Gesamtstrahlung, Comptonsche + Rayleighsche ist gleich der klassisch berechneten Strahlung.

Jetzt betrachten wir das in den Gln. (17) und (19) vorkommende Integral, das wir Atomformfaktor nennen und mit F bezeichnen werden:

$$F = \int \varrho \, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{n} - \mathfrak{e}, \mathfrak{r})} \, d\tau. \tag{22}$$

Hier wurde fur η_0 der Wert aus (16) und fur ψ_0^2 die Bezeichnung ϱ = Ladungsdichte im Grundzustande eingesetzt.

Wir bezeichnen den Winkel zwischen $\mathfrak{n}$ und $\mathfrak{e}$ mit ϑ („Streuwinkel") und fuhren ähnlich wie in Fig. 24 von S. 395 eine Polarachse A ein parallel der Richtung von $\mathfrak{n} - \mathfrak{e}$. Von dieser Achse aus zählen wir einen Winkel α und um diese Achse herum einen Winkel β, so daß α, β und r Polarkoordinaten des Integrations-Vektors $\mathfrak{r}$ in (22) bedeuten. Wir haben dann:

$$|\mathfrak{n} - \mathfrak{e}| = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}, \qquad (\mathfrak{n} - \mathfrak{e}, \mathfrak{r}) = 2 \sin \frac{\vartheta}{2} \, r \cos \alpha,$$

$$d\tau = r^2 \, dr \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta,$$

$$F = \iiint \varrho \, e^{i \varkappa r \cos \alpha} r^2 \, dr \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \tag{23}$$

mit

$$\varkappa = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}. \tag{23a}$$

Ausfuhrung der Integration nach α liefert, wenn ϱ wie im Grundzustande des H-Atoms als unabhängig von α angenommen wird:

$$\int_0^\pi e^{i \varkappa r \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha = \frac{e^{i \varkappa r} - e^{-i \varkappa r}}{i \varkappa r} = 2 \frac{\sin \varkappa r}{\varkappa r}. \tag{23b}$$

Das ubrigbleibende zweifache Integral nach r und β kann nachträglich wieder als dreifaches Integral uber $d\tau$ geschrieben werden, wobei der Faktor 2 in der letzten Zeile wieder fortfällt wegen

$$\int_0^\pi \sin \alpha \, d\alpha = 2.$$

Als definitive Darstellung des Atomformfaktors erhält man

$$F = \int \varrho \frac{\sin \varkappa r}{\varkappa r} \, d\tau. \tag{24}$$

Das Verhältnis von (17) und (19) druckt sich jetzt durch dieses F einfach folgendermaßen aus:

$$\frac{S_C}{S_R} = \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \frac{1 - F^2}{F^2}. \tag{25}$$

Dies gilt für das Ein-Elektronenproblem des Wasserstoffs. Wie lautet die Formel für das Mehr-Elektronenproblem? Wir numerieren die Elektronen von 1 bis Z und haben zu bedenken, daß bei der Rayleigh-Streuung die Z-Elektronen kohärent, bei der Compton-Streuung inkohärent strahlen. Deshalb haben wir, wenn wir summarisch rechnen, im Zähler von (25) zu ersetzen

$$1 - F^2 \quad \text{durch} \quad \sum_1^Z (1 - F_n^2) = Z - \sum_1^Z F_n^2,$$

im Nenner dagegen

$$F^2 \quad \text{durch} \quad (\sum_1^Z F_n)^2.$$

Gl. (25) geht daher über in

$$\frac{S_C}{S_R} = \left(\frac{\bar{\nu}'}{\nu}\right)^2 \frac{Z - \sum F_n^2}{(\sum F_n)^2}. \tag{26}$$

Diese Formel ist durch sorgfältige Experimente geprüft worden von Wollan[1]) an den Gasen Stickstoff, Sauerstoff und Argon[2]). Zur theoretischen Berechnung der F_n diente dabei die sehr genaue Hartreesche Methode. Den Vergleich von Theorie und Experiment zeigt Fig. 42. Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, vollkommen. Auch das stärker schematische Modell von Thomas-Fermi[3]) gibt befriedigende Resultate.

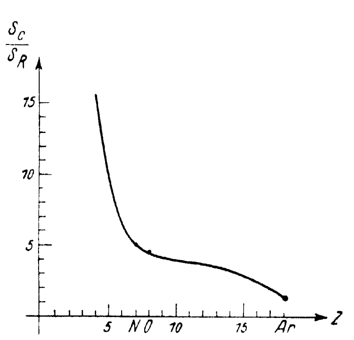


Fig. 42. Verhältnis von Compton-Streuung zu Rayleigh-Streuung. Theoretische Kurve ausgezogen. Beobachtungspunkte für N, O und Ar von Wollan.

Gleichzeitig illustriert die Figur eindringlich unsere Angabe vom Anfange dieses Kapitels S. 570: daß die Comptonsche Streuung für das freie Elektron charakteristisch, die Rayleighsche Streuung dagegen am freien

[1]) E. O. Wollan, Phys. Rev. **43**, 955 (1933); vgl. auch Rev. mod. Phys. **4**, 205 (1902).

[2]) Bei Argon muß man im Zähler von (26) eine von Waller (l. c. S. 569) abgeleitete Korrektion berücksichtigen, auf die wir hier nicht eingegangen sind.

[3]) P. Debye, Phys. Zeitschr. **31**, 419 (1930); W. Heisenberg, ebenda **32**, 737 (1931) und die anschließenden Tabellen von Bewilogua. Aus Heisenbergs Berechnung ergibt sich, daß unsere Darstellung der Compton-Streuung einer Korrektion bedarf, so daß im Zähler von (26) nicht genau derselbe Faktor F_n zu stehen kommt, wie im Nenner. Vgl. hierzu auch die vorige Anmerkung.

Elektron unmöglich ist und die Koppelung zwischen Elektron und Kern erfordert, um durch diesen die Impuls-Bilanz in Ordnung zu bringen. In der Tat zeigt unsere Figur, daß im Limes $Z \to 0$ (freies Elektron) die Rayleighsche Streuung gegen die Comptonsche verschwindet, während sie umgekehrt bei großem Z diese überwiegt.

Über die Polarisation der Compton-Streuung unterrichtet uns Gl. (4a), welche mit $\nu' = \nu$ spezialisiert auch fur die Rayleigh-Streuung gilt. Beidemal ist der Vektor-Charakter durch $\mathfrak{p}_\perp$ gegeben, woraus man schließt: Bei vollständiger Polarisation der primären Strahlung sind Compton- und Rayleigh-Streuung vollständig polarisiert, bei unvollständiger Polarisation sind beide Streuungen, allgemein zu reden, in gleichem Maße depolarisiert, wobei aber, wenn die Beobachtungsrichtung auf der Einfallsrichtung senkrecht steht ($\vartheta = \pi/2$), aus allgemeinen wellenoptischen Grunden auch bei unpolarisierter Primärstrahlung beide Streuungen vollständig polarisiert sein mussen.

Den experimentellen Beweis hierfur liefern Versuche von Kallmann und Mark[1]), bei denen die Intensitat der verschobenen Linie mit der der unverschobenen Linie in der Umgebung des Streuwinkels $\vartheta = \pi/2$ verglichen wird, nachdem beide an einem Kristall reflektiert waren. Es ergab sich konstantes Verhältnis beider, also gleiche Polarisation. Die Methode ist der klassischen Anordnung von Barkla (vgl. Bd. I, Kap. 1, § 5, S. 27) nachgebildet.

Daß der Winkel vollständiger Polarisation stets bei $\pi/2$ liegt, wurde unter Leitung von Compton durch Barnett und Bearden bestätigt[2]).

Sehr viel schwieriger als die hier dargestellte Theorie ist die relativistische Behandlung des Compton-Effektes an gebundenen Elektronen; es würde sich zunächst darum handeln, das Analogon der Klein-Nishina-Formel fur den einfachsten Fall des H-Atoms zu gewinnen. Das ist aber zur Zeit nur naherungsweise gelungen[3]).

§ 6

Über die Breite und Form der Compton-Linie

Es ist von vornherein klar, daß beim gebundenen Elektron sowohl Impuls- wie Energiesatz mit einer gewissen Unschärfe behaftet sein mussen. Beim Impulssatz ruhrt dies daher, daß das Ruckstoß-Elektron

---

[1]) H. Kallmann und H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **36**, 120 (1926).

[2]) C. S. Barnett und J. A. Bearden, Phys. Rev. **29**, 352 (1927).

[3]) H. Casimir, Helvetic Acta **6**, 287 (1933); vgl. auch W. Pauli, ebenda, S. 279; W. Franz, Zeitschr. f. Phys. **90**, 623 (1934); **95**, 652 (1935).

einen nach Größe und Richtung unscharfen Anfangsimpuls mitbringt, der in die Impulsbilanz eingeht. Beim Energiesatz kommt die Unschärfe trotz scharfer Definition der Anfangsenergie dadurch zustande, daß in diesen die Rückstoß-Energie des Endzustandes eingeht und mittels des Impulssatzes zu eliminieren ist (vgl. z. B. Bd. I, Kap. I, § 7).

Für die quantitative Bestimmung der Unschärfe gehen wir auf Gl. (5. 5) zurück. Diese zeigt, daß die zu einem bestimmten ν' gehörige Ausstrahlung proportional ist zu dem Quadrat des Absolutwertes von

$$J = \int \psi_0 \, \psi \, e^{2\pi i \eta} \, d\tau. \tag{1}$$

Unter Fortlassung von Normierungsfaktoren, die für die Form der Compton-Linie gegenstandslos sind, setzen wir

$$\psi_0 \sim e^{-\frac{r}{a}}, \qquad \psi \sim e^{i(\vec{k}\,\mathfrak{r})}. \tag{2}$$

Hierzu ist zu bemerken: Die Form von (1) zeigt, daß es wesentlich nur auf die Werte $r \lesssim a$ ankommt; bei größerem r sorgt der exponentielle Abfall von ψ_0 dafür, daß ein in diesem Gebiet unrichtiger Ansatz für ψ nicht viel ausmacht. Wir kennen den exakten Ansatz, vgl. z. B. (VII. 2. 4), für die Eigenfunktion des Rückstoß-Elektrons beim Wasserstoffatom; er enthält außer der Funktion $\exp\{i(\vec{k}\,\mathfrak{r})\}$, die für das freie Elektron charakteristisch ist, noch die Laguerresche Funktion L, die die Bindung beschreibt. Letztere wird aber für $r = 0$ gleich 1. Deshalb können wir uns für unseren gegenwärtigen Zweck auf den einfachen Ansatz (2) für ψ beschränken.

Nach (1) und (2) haben wir

$$J = \int e^{-\frac{r}{a} + i(\vec{k}\,\mathfrak{r}) + 2\pi i \eta} \, d\tau. \tag{3}$$

Dies läßt sich elementar ausführen, wenn man für $\mathfrak{r}$ und $\vec{k}$ Polarkoordinaten r, α, β und k, α', β' benutzt, die ähnlich wie S. 395 nach dem Vektor

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{c}(\nu\,\mathfrak{e} - \nu'\,\mathfrak{n}) \tag{4}$$

als Polarachse orientiert sind. Man findet dann:

$$J = \frac{8\pi a^3}{\left(1 + a^2(q^2 + k^2 - 2qk\cos\alpha')\right)^2}. \tag{5}$$

Das Quadrat von J (J hat sich als reell erwiesen) haben wir in die Ausstrahlungsformel (5. 5) einzusetzen. Mit $d\Omega' = \sin\alpha'\, d\alpha'\, d\beta'$ multipliziert liefert diese die Teil-Ausstrahlung, die dem Elementarprozeß entspricht, bei dem das Rückstoß-Elektron in das Winkel-Element $d\Omega'$ fliegt. Wir

interessieren uns für die Gesamt-Ausstrahlung pro Frequenz-Element $d\nu'$ und haben daher noch über $d\Omega'$ zu integrieren, also zu bilden:

$$S = \int J^2 \, d\Omega' \tag{6}$$

unter Festhaltung von k, weil nach (5. 3) zu jeder Stelle ν' des kontinuierlichen Spektrums ein bestimmtes k gehört [die in (5. 3) vorkommende kinetische Energie W ist ja proportional k^2]. Man findet leicht:

$$S = \frac{64\pi^3}{3} \frac{a^4}{q k} \left\{ \frac{1}{\left(1 + a^2 (q-k)^2\right)^3} - \dots \right\}. \tag{7}$$

Das nicht hingeschriebene Glied ..., welches der unteren Grenze $\cos\alpha' = -1$ entspricht und daher aus dem hingeschriebenen durch Vertauschung von $q - k$ mit $q + k$ entsteht, möge vernachlässigt werden. Das Maximum von (7) liegt dann bei $k = q$. Nun ist fur $k = q$ nach (5) J dann ein Maximum, wenn $\alpha' = 0$ ist. $\alpha' = 0$ bedeutet aber Richtungsgleichheit der beiden Vektoren $\vec{k}$ und $\vec{q}$. Wegen der Größengleichheit $k = q$ folgt daraus die vektorielle Gleichheit $\vec{k} = \vec{q}$, welche nach Gl. (4) den Impulssatz für das freie Elektron bedeutet. Den hauptsächlichen Beitrag zum Intensitäts-Maximum in Gl. (7) liefern also solche Elektronen, fur welche der Impulssatz im Sinne der Theorie des kräftefreien Elektrons ungefähr erfullt ist. Auf die Berucksichtigung der Bindung in der Lage des Maximums kommen wir unten zuruck.

Der Wert von (7) fur $k = q$ ist

$$S_{\max} = \frac{64\pi^3}{3} \frac{a^4}{q^2}; \tag{8}$$

sein Vergleich mit (7) liefert, wenn man $\Delta k = \pm (k - q)$ und k/q naherungsweise gleich 1 setzt:

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{1}{\left(1 + (a\,\Delta k)^2\right)^3}. \tag{9}$$

Wir fragen jetzt nach der Halbwertsbreite der Compton-Linie, also nach solchen Werten von Δk, für welche gilt:

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{1}{2}. \tag{10}$$

Aus (9) erhält man

$$a\,\Delta k = \sqrt[2]{\sqrt[3]{2} - 1} = \pm 0{,}51. \tag{10a}$$

Dies ist zunächst die Halbwertsbreite in der Skala der Wellenzahlen des Rückstoß-Elektrons. Um sie in die Skala der Schwingungszahlen des

Röntgenlichtes umzuschreiben, haben wir auf Gl. (5. 8) zurückzugehen. Nach dieser ist bei festgehaltenem ν und W_0

$$\Delta \nu' = -\frac{\Delta W}{h},$$

also wegen $W = \hbar^2 k^2/2m$

$$\Delta \nu' = -\frac{\hbar}{2\pi m} k \Delta k. \tag{10b}$$

Wegen (10a) folgt daraus, wenn wir, wie vorher, $k \sim q$ setzen:

$$\Delta \nu' = \pm \frac{\hbar}{2\pi m} \cdot \frac{0,51}{a} \cdot q. \tag{10c}$$

Nun ist nach (4)

$$q = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos\vartheta},$$

oder wenn wir $\nu' \sim \nu$ setzen:

$$q = \frac{2\pi\nu}{c} \sqrt{2 - 2\cos\vartheta} = \frac{4\pi\nu}{c} \sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Daher nach (10c)

$$\frac{\Delta \nu'}{\nu} = \pm \frac{2\hbar}{mc} \frac{0,51}{a} \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{10d}$$

Unsere Rechnung betrifft bisher nur das H-Atom, bei dem die Ablösungsarbeit des Rückstoß-Elektrons $W_0 = e^2/2a$ beträgt. Wir machen den Übergang zu anderen Atomen, indem wir in (10d) einfach ersetzen $1/a$ durch $2W_0/e^2$, wo nun W_0 die Ablösungsarbeit des Rückstoß-Elektrons bei einem beliebigen Atom bedeuten soll. Gleichzeitig gehen wir von der ν-Skala zur λ-Skala über und bezeichnen die halbe Halbwertsbreite in dieser mit Δl. Wir haben dann

$$\frac{\Delta l}{\lambda} = \mp \frac{4\hbar c}{e^2} \cdot \frac{W_0}{mc^2} \cdot 0,51 \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Hier ist $\hbar c/e^2$ die reziproke Feinstruktur-Konstante $= 137$; daher

$$\frac{\Delta l}{\lambda} = \mp 279 \frac{W_0}{E_0} \sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Die Halbwertsbreite der Compton-Linie wird also

$$2\Delta l = 558 \frac{W_0}{E_0} \lambda \sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{11}$$

Sie soll also anwachsen

1. proportional der Wellenlänge der auffallenden Strahlung bei festem Streuwinkel,

2. **proportional dem Sinus des halben Streuwinkels bei festgehaltener Wellenlänge.**

Beide Gesetze sind von J. Du Mond[1]) in einer langjährigen Reihe schwieriger Messungen mit großer Schärfe bestätigt worden. Besonders lehrreich ist dabei, daß Du Mond diese Gesetze als klassischen Doppler-Effekt an den bewegten Atom-Elektronen ableitet, bewegt im Sinne eines wellenmechanisch ergänzten Bohrschen Modells. Die dazu erforderliche Rechnung ist, trotz ihres elementaren Charakters, eher umständlicher und länger als unsere wellenmechanische Rechnung, sie erläutert aber in lehrreicher Weise, daß die Wellenmechanik eine Statistik der im einzelnen unbekannten Elektronenbahnen bedeutet, also eine sachgemäße Weiterführung, keine Widerlegung der alteren Vorstellungen.

Im Anschluß an (11) stellen wir schließlich fest, daß die Linienbreite auch

3. proportional mit der Bindungsfestigkeit W_0 des streuenden Elektrons in dem betreffenden Atom anwachsen soll.

Die Messungen von Du Mond geben zwar, da sie sämtlich mit Graphit als Streuer angestellt sind, hiervon keine Rechenschaft. Wir werden aber weiter unten Belege auch fur diese Folgerung der Theorie kennenlernen.

Es wäre indessen verkehrt, anzunehmen, daß die Breite der Compton-Linie hiernach systematisch mit wachsendem Atomgewicht des Streukörpers zunehmen mußte. Denn die Bindungs-Festigkeit der äußeren Elektronen geht keineswegs mit dem Atomgewicht der Elemente, sondern bleibt im Durchschnitt des periodischen Systems konstant. (Bei den Alkalien fällt sie sogar in der Reihe Li bis Cs ab.) Tatsachlich zeigen ältere Ionisationskammer-Beobachtungen von Woo[2]) an einer großen Reihe verschiedener Streukörper (von Li bis Cu) und photographische Aufnahmen von Ross[3]) keine Abnahme der Linienschärfe mit dem Atomgewicht.

Über das besondere Kennzeichen der Halbwertsbreite hinausgehend, betrachten wir jetzt die allgemeine Form der Compton-Linie, die wir in der Skala der Wellenzahlen k des Ruckstoß-Elektrons durch Gl. (9) dargestellt hatten. Im wesentlichen dieselbe Darstellung gilt aber auch in der Skala der Wellenlängen λ des Rontgenlichtes. Fuhren wir etwa ein

$$x = \frac{\Lambda\lambda}{\Lambda l}, \tag{12}$$

---

[1]) Vgl. besonders die zusammenfassende Darstellung in Reviews of Modern Physics **5**, 19 (1933). Frühere Arbeiten, zum Teil gemeinsam mit Kirkpatrick Phys. Rev. 1929 u. 1931. Siehe auch E. O. Wollan, Phys. Zeitschr. **35**, 353 (1934).

[2]) A. H. Compton und Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. **10**, 271 (1924). vgl. auch A. H. Compton, X-Rays and Electrons, S. 268, New York 1926.

[3]) P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. **10**, 304 (1924), sowie A. H. Compton, l. c. S. 269.

wo Δl die in (11) berechnete halbe Halbwertsbreite und $\Delta\lambda$ die Wellenlängen-Differenz gegen die Mitte (das Maximum der Compton-Linie) ist, so können wir statt (9) auch schreiben:

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{1}{(1 + (\sqrt[3]{2} - 1)\, x^2)^3}\,. \tag{13}$$

Wie es sein muß, erhält man für $x = 0: S = S_{\max}$ und für $x = 1: S = \frac{1}{2}\, S_{\max}$, vgl. Fig. 43.

Im vorangehenden haben wir mehrere Vernachlässigungen zugelassen: die Wellenfunktion ψ des Rückstoß-Elektrons wurde durch die ebene

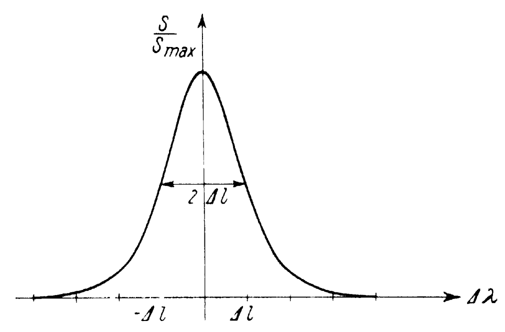


Fig. 43. Die Form des Compton-Bandes in der Skala der Wellenlängen. $2\,\Delta l$ = Halbwertsbreite, $\Delta\lambda$ = Abstand von der Mitte des Bandes

Welle (2) ersetzt; in Gl. (7) rechts wurde das zweite Glied gestrichen usw. Demgegenüber hat Schnaidt[1]) die Rechnung für den Fall des Wasserstoffs exakt durchgeführt, unter Benutzung parabolischer Koordinaten. Das Ergebnis (Fig. 6 bei Schnaidt) unterscheidet sich von unserer Formel (9) nur um eine Parallelverschiebung nach der Abszissenachse, durch die das Maximum von der Stelle $k = q$, Gl. (9), nach dem durch die Gleichung

$$1 + a^2 k^2 = a^2 q^2 \tag{14}$$

bestimmten k-Wert verlagert wird. Die Bedeutung dieser Verschiebung ist folgende:

Die Gleichung $\vec{k} = \vec{q}$ bedeutet wegen (4) die Erfüllung des Impuls-Satzes bei Vernachlässigung der Bindung. Wir werden diese Vernachlässigung beibehalten für den eigentlichen Momentan-Prozeß des Zu-

[1]) Fritz Schnaidt, Diss. München, Ann. d. Phys. **21**, 89 (1934).

sammenstoßes, aber nicht fur die Berechnung des endgültigen, zeitlich sich ausbildenden Ruckstoßes. Wir wollen also unterscheiden zwischen der Wellenzahl k_0 des Elektrons unmittelbar nach dem Zusammenstoß und seiner endgultigen Wellenzahl k in großer Entfernung vom Atom. Der Zusammenhang beider ist gegeben durch die Energiebilanz

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 - W_0,$$

wo rechter Hand die anfängliche kinetische Energie und der Unterschied der Energie zwischen gebundenem und freiem Elektron steht. Dafür können wir schreiben, wenn wir mit a^2 multiplizieren und $k_0 = q$ setzen:

$$a^2 k^2 = a^2 q^2 - \frac{2m}{\hbar^2} W_0 a^2. \tag{14 a}$$

Hier ist das zweite Glied rechts gleich 1 wegen der wohlbekannten, für das Wasserstoff-Atom geltenden Beziehungen

$$W_0 = \frac{e^2}{2a}, \qquad a = \frac{\hbar^2}{m e^2}. \tag{14 b}$$

(14a) ist also identisch mit (14). Somit ist gezeigt, daß die durch (14) korrigierte Lage des Maximums durchaus im Sinne der Comptonschen Theorie liegt, indem sie, wie diese, aus der Anwendung des Impulssatzes auf den Stoßprozeß und aus dem (durch die Bindung modifizierten) Energiesatz folgt. Erst durch die Korrektur (14) wird die Lage des Maximums in unserer Gl. (13) mit der Comptonschen Gl. (1. 1) in Einklang gebracht.

Zu Gl. (14) ist noch zu bemerken, daß sie von Schnaidt nur als erste Näherung abgeleitet ist. Es ist anzunehmen, daß sich in zweiter Näherung eine kleine Abweichung von der Comptonschen Gleichung ergeben muß. Eine solche ist von Ross und Kirkpatrick[1]) an Be und C tatsächlich beobachtet und von Bloch[2]) theoretisch diskutiert.

Unsere bisherigen Betrachtungen uber Form und Lage der Compton-Linie beziehen sich, wie des öfteren hervorgehoben, auf Wasserstoff. Um zu anderen, besser beobachtbaren Atomen uberzugehen, muß man die Beiträge der verschiedenen Schalen uberlagern, wobei der Wasserstoff-Radius a zu ersetzen ist durch $a/(Z - s)$, unter s geeignete Abschirmungszahlen verstanden. Aus Satz 3 von S. 614 wissen wir bereits, daß die Halbwertsbreite der betreffenden Beiträge mit der Bindung der Schalen wächst. Wir zeigen dies am Beispiel des Neon nach Rechnungen von

---

[1]) P. A. Ross und P. Kirkpatrick, Phys. Rev. **46**, 668 (1934).
[2]) F. Bloch, ebenda **46**, 674 (1934).

G. Burkhardt[1]): die K-Elektronen, in Fig. 44 mit $1s$ bezeichnet, geben einen ganz flachen, verwaschenen Beitrag entsprechend ihrer starken Bindung. Von den L-Elektronen sind die beiden $2s$- und die sechs $2p$-Elektronen wegen ihrer verschiedenen Abschirmungs-Konstanten einzeln zu berechnen. Die Abszissen sind Wellenlängen, das Maximum entspricht der Compton-Wellenlänge $\lambda = \lambda_c$.

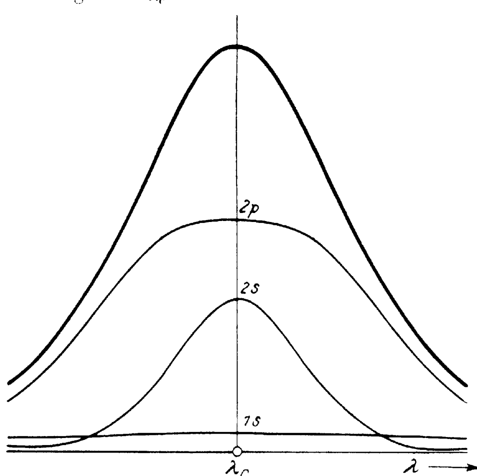


Fig. 44. Theoretische Form der Compton-Linie bei Neon nach Burkhardt. Die stark ausgezogene Linie ist die Summe der schwächer gezeichneten Beiträge der K-Schale (Kurve $1s$) und der L-Schale (Kurven $2s$ und $2p$).

Fig. 45 wiederholt in Kurve II dieselbe theoretische Figur und zeigt in Kurve III das Ergebnis der entsprechenden Rechnung mit Hartreeschen Eigenfunktionen. Kurve I gibt, auf die gleiche Maximal-Intensität reduziert, Beobachtungen der Linienform an Neon von H. Kappeler[2]) in Zürich. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven I und II ist sehr befriedigend.

Dagegen zeigt die Kurve IV ein völlig anderes Verhalten. Sie ist aus dem Thomas-Fermischen statistischen Atom-Modell berechnet. In diesem

---

[1]) Diss. München. Ann. d. Phys. **26**. 567 (1936). Die Berechnung geschah, nach der Methode von Du Mond (s. oben), mittels des Doppler-Effektes an den bewegten K- und L-Elektronen, deren Impuls-Verteilung aus den Eigenfunktionen von Schrödinger mit Abschirmungszahlen von J. C. Slater [Phys. Rev. **36**, 57 (1930)] bestimmt wurde.

[2]) Ann. d. Phys. **27**, 129 (1936).

gibt es äußere Partien der Elektronenwolke, die verschwindend wenig gebunden sind und daher zu einer übertrieben scharfen Compton-Linie Anlaß geben. Um dies in der Figur deutlich zu machen, müßten wir Fig. IV nicht, wie hier geschehen, auf gleiche Maximal-Intensität mit den übrigen Kurven, sondern auf gleiche Gesamt-Intensität (gleiche Fläche) reduzieren, die ja nach Heisenberg und Bewilogua, vgl. das Zitat von S. 609, auch

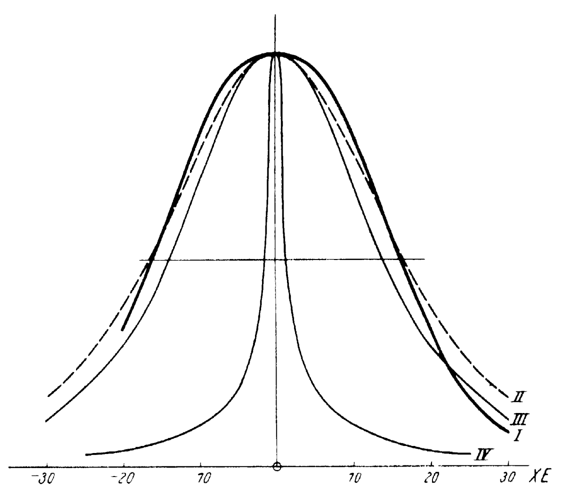


Fig. 45. Form der Compton-Linie von Neon Kurve I von Kappeler gemessen, Primarstrahlung Mo $K\alpha$, $\lambda = 707{,}6$ X-E., Streuwinkel $\vartheta \sim 180^0$, Mittelpunkt des Compton-Bandes $\lambda = 756$ X-E. Kurve II, III, IV von Burkhardt berechnet.

durch das Thomas-Fermi-Modell richtig wiedergegeben wird. Dabei würde sich eine äußerst hohe und spitze Form der Compton-Linie ergeben, ganz im Gegensatz zu der Beobachtungskurve I.

Es gibt aber noch eine Form-Eigenschaft des Compton-Bandes, welche, wenn sie experimentell nachgewiesen werden könnte, besonders aufschluß-reich für den Rückstoß-Prozeß sein würde. Das Compton-Band sollte nämlich, im Widerspruch mit den vorigen Figuren, auf der kurzwelligen Seite eine „natürliche Grenze“ haben. Sie ergibt sich aus Gl. (5. 3), wenn wir $W = 0$ setzen (verschwindende kinetische Energie des Rückstoß-Elektrons). Bezeichnen wir den Wellenlängen-Unterschied zwischen dieser Grenze und der Rayleigh-Linie mit $\Delta\lambda_g$, so liefert die genannte Gleichung mit $W = 0$

$$\Delta\lambda_g = \frac{\lambda^2 W_0}{c h} \tag{15}$$

(λ = einfallende Wellenlänge = Wellenlänge der Rayleigh-Linie). Andrerseits gilt bekanntlich für den Wellenlängenabstand $\Delta\lambda_c$ der Compton-Linie (Mitte des Compton-Bandes) von der Rayleigh-Linie

$$\Delta\lambda_c = 2\frac{h}{mc}\sin^2\vartheta/2. \tag{15a}$$

Somit

$$\frac{\Delta\lambda_c}{\Delta\lambda_g} = \frac{2h^2}{mW_0}\left(\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{4\pi a}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^2. \tag{16}$$

Bei der letzten Umrechnung sind die Beziehungen (14b) benutzt worden, welche es mit sich bringen, daß sich die folgenden Angaben zunächst wieder nur auf den Spezialfall des Wasserstoffs beziehen. Um eine gute Auflosung zwischen Rayleigh- und Compton-Streuung zu erhalten, wird man $\sin\vartheta/2$ möglichst groß, also $\vartheta = \pi$ wählen. Dann zeigt die letzte Gleichung:

$$\Delta\lambda_g < \Delta\lambda_c \quad \text{für} \quad \lambda < 4\pi a,\ \vartheta = \pi, \tag{16a}$$

d. h. fur jede nicht extrem weiche Rontgenstrahlung (a ist $\sim \frac{1}{2}$ Å, also $4\pi a \sim 6$ Å). Die fragliche Grenze liegt in diesem Falle, wie Fig. 46a zeigt, zwischen der Rayleigh-Linie und der Mitte des schraffiert gezeichneten Compton-Bandes; uber die Bedeutung des anschließenden unschraffierten Bandes siehe unten.

Man kann aber bei jeder Härte der einfallenden Röntgenstrahlung durch geeignete Wahl von ϑ erreichen, daß die Grenze z. B. in die Mitte des Compton-Bandes fällt, daß also $\Delta\lambda_g = \Delta\lambda_c$ wird. Dies tritt nach (16) fur Cu-K-Strahlung, $\lambda = 1{,}5$ Å ein, wenn

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{4\pi a} = \frac{1{,}5}{2\pi}, \qquad \vartheta \sim 13\tfrac{1}{2}^0. \tag{16b}$$

Das Compton-Band erscheint dann in der Mitte durchgeschnitten, wie Fig. 46b veranschaulicht.

Fur noch kleinere ϑ oder fur größere λ ruckt die Grenze g uber die Mitte hinaus[1]) nach größeren Wellenlängen und bleibt daher nur noch ein kleiner Rest des Compton-Bandes bestehen, Fig. 46c.

Was wird aus der auf diese Weise abgeschnittenen Intensität des Compton-Bandes? Wir wissen, daß die Summe von Rayleigh- und Compton-Streuung gleich der klassischen Thomson-Streuung ist, Gl. (5. 21). Wir wissen ferner, daß wir bei Berechnung der gesamten „Compton"-Streuung über alle Eigenwerte des v o l l s t ä n d i g e n Systems der Eigen-

[1]) Eigentlich sollten wir umgekehrt sagen: Die Mitte des Compton-Bandes, deren Wellenlange nach (15a) mit abnehmendem ϑ abnimmt, rückt uber die Grenze g hinaus, deren Wellenlange nach (15) von ϑ unabhängig ist.

funktionen zu summieren haben. Zu diesem vollständigen System gehören aber die diskreten Energie-Niveaus ebenso wie die kontinuierlichen, Gl. (5. 10). Während der Übergang in ein kontinuierliches Niveau Entstehung eines freien Rückstoß-Elektrons bedeutet, bedeutet der Übergang in ein diskretes Niveau Hebung des Elektrons in einen angeregten, gebundenen Zustand. Da beim Wasserstoff der n-te angeregte Zustand die Energie

$$W_n = -\frac{W_0}{n^2}$$

hat, ist die Energieformel (5. 3) für solche Prozesse zu ersetzen durch

$$h\nu_n' = h\nu - (W_n + W_0) = h\nu - W_0\left(1 - \frac{1}{n^2}\right). \tag{17}$$

Diese $h\nu_n'$ sind größer als das $h\nu'$ unserer Grenze g, welche ja der Energie $W = 0$ entsprach. Die zugehörigen Wellenlängen der Ausstrahlung sind also kleiner als die Wellenlänge λ_g und schließen sich an diese nach der kurzwelligen Seite an. Das kontinuierliche Compton-Band setzt sich daher über g hinaus in einer Reihe diskreter

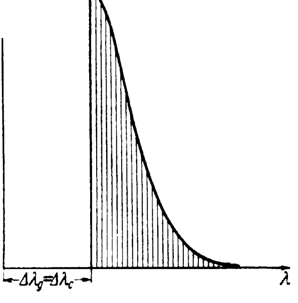


Fig. 46b. Das Compton-Band wird bei geeignet gewähltem Streuwinkel durch die Grenzwellenlänge λ_g gerade in der Mitte durchgeschnitten, $\Delta\lambda_g = \Delta\lambda_c$.

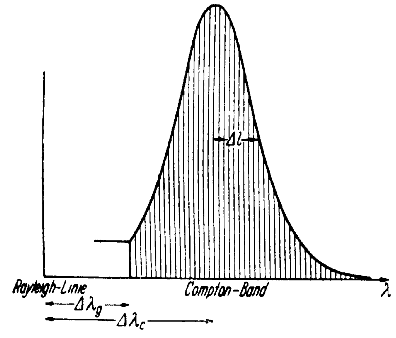


Fig. 46a. Gegenseitige Lage von Rayleigh-Linie und Compton-Band bei großem Streuwinkel, $\Delta\lambda_g < \Delta\lambda_c$.

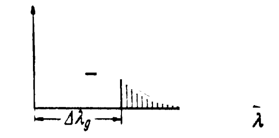


Fig. 46c. Bei sehr kleinem Streuwinkel bleibt nur ein geringer Rest des Compton-Bandes übrig.

Linien fort. In den Fig. 46a, b, c ist angedeutet[1]), daß diese Fortsetzung (vgl. die nicht-schraffierten linken Verlängerungen des schraffierten

[1]) Wegen des Beweises hierfür siehe Schnaidt l. c. Gl. (30) und (31).

Compton-Bandes) nicht nur mit asymptotisch stetiger Wellenlänge, sondern auch mit stetiger Energiedichte erfolgt, sofern man den in jeder diskreten Linie enthaltenen endlichen Energiebetrag auf den Zwischenraum zwischen zwei solchen Linien verteilt. Man vgl. hierzu S. 130, wo wir über den stetigen Anschluß der Energiedichte im Linien-Spektrum des Wasserstoffs an die Energiedichte im kontinuierlichen Spektrum handelten.

Um die Verhältnisse völlig klarzustellen, brauchen wir nur noch an Fig. 23a, S. 375 zu erinnern, welche den Raman-Effekt im Stokesschen Falle betraf. Die eingestrahlte Energie $h\nu$ hebt das Elektron aus dem Grundzustande in einen angeregten Zustand. Die ausgestrahlte Energie, dort mit $h\nu^*$ bezeichnet, ist um die Hubarbeit kleiner als jene. Das ist aber genau der Sinn der vorstehenden Gl. (17). Wir können also sagen: das kontinuierliche Compton-Band setzt sich auf der kurzwelligen Seite in ein diskontinuierliches Raman-Spektrum fort. Und ferner: Die in (5. 17) berechnete modifizierte Strahlung S_C besteht nicht nur aus Compton-, sondern auch aus Raman-Strahlung. In der Summe (5. 21) darf der letztere Beitrag theoretisch nicht vernachlässigt werden.

Es entsteht die Frage, ob und unter welchen Bedingungen das Abbrechen des Compton-Bandes und seine Fortsetzung als Raman-Strahlung experimentell nachweisbar sein mag. Diese Frage ist von Franz[1]) numerisch und graphisch diskutiert worden, und zwar nicht nur bei Wasserstoff, sondern auch bei anderen für das Experiment günstigeren Atomen. Das Ergebnis der Diskussion ist dieses, daß das Raman-Spektrum kaum, das Abbrechen des Compton-Bandes bei geeigneten Atomen und unter geeigneten Winkeln wohl zu beobachten sein sollte. Dabei sollte man bei höheren Atomen nicht nur eine, sondern mehrere Intensitäts-Stufen finden, die den Ionisierungs-Arbeiten der verschiedenen Schalen zugeordnet wären. Als günstigster Winkel kommt nicht, wie man nach Fig. 46b erwarten würde, derjenige in Betracht, für den die Grenze g mit der Mitte des Compton-Bandes zusammenfällt (größte Intensität des Abbruches), sondern im allgemeinen ein mehrmals kleinerer Winkel.

Schließlich möchten wir auf Beobachtungen hinweisen, die zuerst von B. B. Ray[2]) veröffentlicht wurden, ohne allerdings von anderer Seite[3]) bestätigt werden zu können. Es handelte sich um den Durchgang von Röntgenstrahlen durch dünnste Schichten, z. B. von Kohlenstoff, wobei

---

[1]) W. Franz, Ann. d. Phys. **29**, 721 (1937); vgl. auch die unmittelbar vorangehende Note des Verfassers.

[2]) B. B. Ray, Zeitschr. f. Phys. **66**, 261 (1930); und anschließende Noten von R. C. Majumdar, S. Bargava und J. B. Muckerjee, Nature 1927.

[3]) J. M. Cork, Phys. Rev. **37**, 1555 (1931) u. a.

auf der langwelligen Seite der primären Strahlung eine Linie entstand, die „sehr schwach, breit und diffus" war und die „auf der kurzwelligen Seite eine mehr oder minder ausgeprägte scharfe Kante zu haben schien." Diese Beschreibung erinnert an unsere Fig. 46c, die für sehr kleine Streuwinkel ϑ charakteristisch war. Das Compton-Band war dort durch die Grenze g bis auf einen kleinen Restbetrag abgeschnitten. Bei Kohlenstoff würde dieser Rest den K-Elektronen und die Grenze g der K-Grenze entsprechen. (Die viel lockerer gebundenen L-Elektronen würden nur zum mittleren Teil des Compton-Bandes beitragen, welches bei kleinem ϑ merklich mit der primären Linie zusammenfiele.) Hiermit stimmt es überein, daß nach Ray die fragliche Linie gegen die primäre um die Wellenzahl der K_α-Linie von C verschoben sein soll, die bekanntlich von derjenigen der K-Grenze nur wenig verschieden ist. Die entsprechende Verschiebung wurde auch für N und O als streuende Schicht beobachtet. Wir möchten also (im Gegensatz zu Herrn Ray, der von einer „Teilabsorption der Röntgenstrahlen" spricht) die fraglichen Linien als Reste des K-Anteils des Compton-Bandes deuten.

Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß künftige Wiederholungen der Versuche zu einem positiven Resultat führen möchten, wenn sie unter den hier gegebenen theoretischen Gesichtspunkten angestellt werden.

9. Kapitel

Helium-Spektrum und Wasserstoff-Molekül. Das Problem der chemischen Bindung

§ 1

Historisches

In der alten Quantentheorie führte die Frage nach dem Helium-Modell in ein Labyrinth von Willkür und Widerspruch. Bohrs Helium-Modell von 1913 (zwei gleichsinnig und diametral in einem Kreise umlaufende Elektronen) gab einen Paramagnetismus von 2 Magnetonen. Ein 1921 gleichzeitig von Bohr und Kemble vorgeschlagenes Modell (die Elektronen sollten in zwei gegeneinander um 60^0 geneigten Kreisen umlaufen) gab einen Paramagnetismus von 1 Magneton und erwies sich bei der genaueren Berechnung durch Kramers und Van Vleck als instabil. Über dies und über ein vom Verf. 1924 vorgeschlagenes, zwar diamagnetisches, aber reichlich künstliches Modell wurde in der vierten Auflage von Bd. I, S. 198ff. mit einiger Ausführlichkeit berichtet.

Die Wellenmechanik erhebt sich mit einem Schlage über diese Schwierigkeiten, indem sie sich mit einem analytischen Modell begnügt, der Wellengleichung des Zwei-Elektronen-Problems. In seiner grundlegenden Arbeit vom Jahre 1926 konnte Heisenberg[1]) von hieraus das Rätsel der beiden Termsysteme von Para- und Ortho-Helium lösen. Die Para-Terme entsprechen den *symmetrischen*, die Ortho-Terme den *antisymmetrischen* Lösungen der Wellengleichung (symmetrisch bzw. antisymmetrisch in den *Koordinaten* der beiden Elektronen).

Die Aufspaltung in Ortho- und Paraterme ist nach der durch Heisenberg klassisch gewordenen Terminologie ein *Austausch-Effekt*. Vernachlässigt man in nullter Näherung die gegenseitige Abstoßung der Elektronen, so haben die folgenden beiden Lösungen die *gleiche* Energie:

a) Elektron 1 im Zustand n, Elektron 2 im Zustand m;
b) „ 1 „ „ m, „ 2 „ „ n.

---

1) W. Heisenberg, Über die Spektren von Atomsystemen mit zwei Elektronen, Zeitschr. f. Phys. **39**, 499 (1926).

Es liegt in nullter Näherung eine Austausch-Entartung vor. Macht man, um sie aufzuheben, eine Störungsrechnung, so treten die zusammenfallenden Energie-Niveaus der Fälle a und b auseinander und man wird zwangläufig auf ihre symmetrische und antisymmetrische Kombination geführt. In § 2 wird gezeigt, daß schon die Störungsrechnung erster Näherung zwar nicht zu spektroskopisch genauen, aber doch zu qualitativ annehmbaren Termwerten führt.

In § 3 wird dasselbe Verfahren auf das Zwei-Elektronen-Problem des Wasserstoff-Molekuls angewandt, das ebenso wie das He-Problem der alten Quantentheorie unzugänglich war. Die Störungsrechnung wird für einen willkürlichen Abstand der beiden H-Kerne durchgefuhrt und die gestörte Energie als Funktion des Abstandes aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß nur die symmetrische Kombination zu einer Energie-Mulde, also zu einem Gleichgewicht der beiden Kerne Anlaß gibt, während die antisymmetrische Kombination zu einer monoton abfallenden Energiekurve, also zu einer Abstoßung der Kerne gehört. Man verdankt dieses Resultat einer bedeutsamen Arbeit[1] von Heitler und London, welche auf diese Weise das große Problem der chemischen Bindung geklärt und auf den Austausch-Effekt zuruckgefuhrt haben. Diese Erklärung überträgt sich von dem H_2-Molekul auf alle ausgesprochen homöopolaren Bindungen wie O_2, N_2 und weiterhin auch auf die nicht ausgesprochen heteropolaren Bindungen der organischen Chemie.

Bekanntlich hat G. N. Lewis vorgeschlagen, den einfachen Valenzstrich (—) der klassischen Chemie zu ersetzen durch das Bild eines Elektronenpaares (:), welches den beiden aneinander gebundenen Atomen gemeinsam ist; und entsprechend die Doppelbindung der organischen Chemie (z. B. C = C) durch das Symbol eines doppelten Elektronenpaares (::). Wir erkennen jetzt, daß dieses Bild den wellenmechanischen Befund der beiden gleichberechtigten Austausch-Elektronen in bemerken werter Weise vorweggenommen hat.

Es wird oft gesagt, daß die „Austauschkraft" eine spezifisch quante mechanische Wirkung sei, die kein Analogon in der klassischen Mechan habe. Dies läßt sich kaum aufrechterhalten angesichts der Tatsache, d Heisenberg seiner Helium-Arbeit eine Betrachtung gekoppelter Osci toren voranstellte[2]), in der er die Verhältnisse bei der Austausch-Entart an diesem klassisch-mechanischen Bilde erläutert: Aufspaltung des ursprü lich gemeinsamen Energie-Niveaus der beiden Oscillatoren in zwei getren

---

[1]) Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach Quantenmechanik. Zeitschr. f. Phys. **44**, 455 (1927).

[2]) Zeitschr. f. Phys. **38**, 411 (1926).

von denen das eine der symmetrischen, das andere der antisymmetrischen Eigenschwingung des Gesamt-Systems entspricht. Kossel[1]) bemerkt dazu, daß man, um die Analogie vollständig zu machen, nicht an das übliche Bild der sympathischen Pendel, sondern an das zweier induktiv gekoppelter elektrischer Schwingungskreise anknüpfen soll; dann ergibt sich nämlich, gerade so wie bei der homöopolaren Bindung, elektrodynamische Anziehung der Spulen bei der symmetrischen, Abstoßung bei der antisymmetrischen Eigenschwingung.

Die Rechnungen, welche beim H_2-Molekül zur Ermittlung des „Austausch-Integrals" führen, sind mühsamer als die beim He-Atom, weil die ungestörten Ausgangsfunktionen dem Problem weniger gut angepaßt sind als bei letzterem. (Die geeignetsten Ausgangsfunktionen, die aber für die Störungsrechnung zu unhandlich waren, sind hier die Eigenfunktionen des H_2^+-Ions. Die Berechnung des Austausch-Integrals ist, in Ergänzung der London-Heitlerschen Arbeit, erstmalig von Sugiura[2]) durchgeführt; sie wird in § 4 einschließlich ihrer analytischen Grundlagen ausführlich dargestellt werden.

Die Unterscheidung zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen bekommt ihr volles theoretisches Gewicht erst dann, wenn wir außer den Koordinaten der Teilchen auch ihren Spin in Betracht ziehen. Wir können dann sowohl die in den Koordinaten symmetrischen wie die antisymmetrischen Eigenfunktionen durch Hinzufügung der Spin-Abhängigkeit ergänzen entweder zu einem in den Gesamt-Variablen antisymmetrischen oder zu einem symmetrischen System von Eigenfunktionen. Am Beispiel des He-Atoms läßt sich zeigen, daß hier nur das antisymmetrische System in der Natur vorkommt, und daß es mit dem symmetrischen nicht kombinieren kann.

Diese Aussage, zu einem allgemeinen Postulat erweitert, ist die wellenmechanische Fassung des Pauli-Prinzips. Unsere Darstellung in § 5 betont, daß es in den Grundlagen der Wellenmechanik nicht enthalten ist, sondern auf Grund der Erfahrung diesen hinzugefügt werden muß. Die elementare Fassung des Pauli-Prinzips („jeder wohldefinierte Quantenzustand darf nur von einem Elektron besetzt werden") folgt aus der wellenmechanischen Fassung („die Eigenfunktion des Gesamtsystems hat antisymmetrischen Charakter in den Lagen- und Spin-Variablen je zweier Elektronen").

Die Hinzunahme der Spin-Abhängigkeit eröffnet zugleich eine allgemeine Übersicht über die Multiplett-Struktur der Atom-Spektren:

[1]) W. Kossel, Phys. Zeitschr. **32**, 172 (1931).
[2]) Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484 (1927).

Dublett-Struktur bei einem Valenz-Elektron, Singulett- und Triplett-Struktur bei zweien, Dublett- und Quartett-Struktur bei dreien usf.

Mit der Zahl der Valenz-Elektronen steigt der Grad der Austausch-Entartung; die Determinante zur Berechnung der Energie-Störung wird bei N Elektronen vom Grade $N!$. Die allgemeine Untersuchung der Multiplett-Struktur nach den Prinzipien der Gruppentheorie ist durch eine an die He-Arbeit anschließende Abhandlung von Heisenberg[1]) angebahnt und durch Arbeiten von E. Wigner, J. von Neumann, W. Heitler u. a. gefördert worden. Unsere Darstellung mußte sich auf den Fall der zwei Valenz-Elektronen beschränken.

§ 6 bringt, unter Hinzunahme des Protonen-Spins, die Unterscheidung zwischen Ortho- und Para-Wasserstoff. Es handelt sich hier nicht, wie in den vorangehenden Paragraphen, um die Symmetrie und Antisymmetrie der Eigenfunktionen in Abhängigkeit von den Lagen-Koordinaten der Elektronen, sondern von denen der Protonen.

Das Kombinations-Verbot zwischen Ortho- und Paratermen sowie ihr Gewichtsverhältnis 3 : 1 erklärt das Verhalten der spezifischen Wärme des Wasserstoffgases bei tiefen Temperaturen.

In § 7 werden Kerne von beliebigem Spin S betrachtet auf Grund des Heisenbergschen Kernmodelles (Protonen und Neutronen als elementare Kern-Bestandteile). Mit der Unterscheidung zwischen ganzzahligem und halbzahligem S geht parallel die Unterscheidung zwischen Bose-Statistik (symmetrische Eigenfunktion) und Fermi-Statistik (antisymmetrische Eigenfunktion), wobei es sich beidemal um die Abhängigkeit von den Lagen- und Spin-Koordinaten der ganzen Kerne handelt, nicht um die ihrer Elementar-Bestandteile, fur welche stets die Fermi-Statistik gilt. Den Prüfstein fur die Unterscheidung zwischen ganzzahligem und halbzahligem S liefert der zuerst von Mecke betonte Intensitäts-Wechsel in den Rotationsbanden der zweiatomigen, aus zwei identischen Kernen gebildeten Molekeln.

§ 8 behandelt den Zusammenstoß zwischen zwei gleichen Kernen, Proton $\rightarrow$ Proton, α-Teilchen $\rightarrow$ α-Teilchen usw., wobei abermals die Unterscheidung zwischen Fermi- und Bose-Statistik zur Geltung kommt. Außerdem zeigt dieses Problem in eindringlichster Weise die Wellennatur der Korpuskeln: Die Beobachtungen legen Zeugnis dafur ab, daß die Korpuskeln, d. h. die ihnen zugeordneten Wellen, miteinander interferieren!

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. **41**, 239 (1927).

§ 2

Austausch-Entartung im Helium-Spektrum. Ortho- und Para-Zustände

Das wellenmechanische Modell des Heliums ist, vgl. S. 623, die allgemeine Wellengleichung für zwei Elektronen:

$$(1) \qquad \varDelta\,\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(W - V)\,\Psi = 0 \quad \begin{cases} \varDelta = \varDelta_1 + \varDelta_2 \\ V = -\dfrac{Z e^2}{r_1} - \dfrac{Z e^2}{r_2} + \dfrac{e^2}{r_{12}}. \end{cases}$$

Hier bedeutet $\varDelta$ den Differential-Parameter im sechsdimensionalen Konfigurations-Raume der beiden Elektronen, der sich aus den beiden dreidimensionalen Differential-Ausdrucken $\varDelta_1$ und $\varDelta_2$ additiv zusammengesetzt. Die potentielle Energie V wurde in (1) sogleich fur einen Z-fach geladenen Kern angeschrieben: $Z = 2$ bedeutet He, $Z = 1$ entspricht H^-, vgl. Kap. 10, § 2, $Z = 3, 4, \ldots$, Li^+, $Be^{++}, \ldots$; r_{12} ist der gegenseitige Abstand der beiden Elektronen, r_1 und r_2 ihr Abstand vom Kern. Letzterer wird im folgenden als festliegend, seine Masse also als unendlich angesehen.

Die sechs Freiheitsgrade der Gl. (1) werden vollständig beschrieben durch die sechs Polarkoordinaten

$$(2) \qquad r_1,\ \vartheta_1,\ \varphi_1;\ \ r_2,\ \vartheta_2,\ \varphi_2.$$

Aber nur drei Freiheitsgrade betreffen die innere Konfiguration des Atoms, nämlich die Gestalt des durch Elektronen und Kern gebildeten Dreiecks, gegeben z. B. durch die drei Größen

$$(2\mathrm{a}) \qquad r_1,\ r_2,\ \cos\Theta,\quad \Theta = \measuredangle\,(r_1, r_2).$$

Die drei restlichen Freiheitsgrade beziehen sich auf die Orientierung dieses Dreiecks im Raum und lassen sich abseparieren. Es muß daher möglich sein, Gl. (1) auf eine Gleichung von nur drei unabhangigen Variablen zu reduzieren, analog der Reduktion eines Problems der klassischen Mechanik auf eine geringere Zahl von Freiheitsgraden, z. B. durch Anwendung der drei Flachensätze bei Abwesenheit außerer Kräfte. Nach Gronwall[1]) benutzt man dabei drei Größen s, φ, β, welche mit den Größen (2a) folgendermaßen zusammenhängen

$$(2\mathrm{b}) \qquad \begin{cases} s^2 = \tfrac{1}{4}(r_1^2 + r_2^2), & s^2\cos\beta = \tfrac{1}{2}\, r_1 r_2 \sin\Theta, \\ s^2 \sin\beta \sin\varphi = \tfrac{1}{4}(r_1^2 - r_2^2), & s^2 \sin\beta\cos\varphi = \tfrac{1}{2}\, r_1 r_2 \cos\Theta, \end{cases}$$

und erhält die Differentialgleichung:

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial s^2} + \frac{5}{s}\frac{\partial \Psi}{\partial s} + \frac{4}{s^2 \sin 2\beta}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sin 2\beta\,\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}\right) + \frac{4}{s^2\sin^2\beta}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \left(W + \frac{4}{s} f\right)\Psi = 0,$$

[1]) T. H. Gronwall, herausgegeben von J. H. Bartlott, Phys. Rev. 51, 655 (1937). Gl. (3) ist in modifizierten Hartree-Einheiten geschrieben und bezieht sich nur auf die S-Zustände des Heliums.

mit der Abkürzung

$$f = [2\,(1 + \sin\varphi \sin\beta)]^{-1/2} + [2\,(1 - \sin\varphi \sin\beta)]^{-1/2} - \frac{1}{2\,Z}\,[1 - \cos\varphi \sin\beta]^{-1/2}. \tag{3a}$$

Wäre Gl. (3) separierbar, so könnte man an die genaue Integration des Helium-Problems herantreten. Da dies aber nicht der Fall ist, muß man sich mit Näherungsverfahren begnügen, für welche die Form (1) geeigneter ist, als (3).

Eine Haupteigenschaft der Gl. (1) ist ihre volle Symmetrie in den Koordinaten der beiden Elektronen, die wir willkürlich als „Elektron 1" und „Elektron 2" bezeichnet haben. Diese Symmetrie bleibt erhalten, wenn wir in nullter Näherung das Wechselwirkungsglied e^2/r_{12} vernachlässigen. Die potentielle Energie wird dann

$$V = V_0 = -\frac{Z\,e^2}{r_1} - \frac{Z\,e^2}{r_2}. \tag{4}$$

Gl. (1) läßt sich daraufhin separieren in zwei Kepler-Gleichungen. Die Eigenfunktionen der separierten Gleichungen nennen wir $\psi\,(1)$ und $\psi\,(2)$, ihre Eigenwerte $W\,(1)$ und $W\,(2)$. Die Energie nullter Näherung ist dann

$$W = W_0 = W\,(1) + W\,(2). \tag{4a}$$

Dieser Eigenwert W_0 des Zwei-Elektronen-Systems ist entartet[1]. Es gehören nämlich zu ihm zwei völlig gleichberechtigte Eigenfunktionen

$$u = \psi_1\,(1)\;\psi_n\,(2) \quad \text{und} \quad v = \psi_1\,(2)\;\psi_n\,(1). \tag{5}$$

Durch die Indizes 1 und n haben wir angedeutet, daß wir eines der Elektronen in die K-Schale des He-Atoms gesetzt haben, das andere in einen im allgemeinen angeregten, durch n spezifizierten Zustand. u und v genügen derselben Wellengleichung nullter Näherung

$$L\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0, \quad L = \Delta + \frac{2\,m}{\hbar^2}\,(W_0 - V_0). \tag{6}$$

[1] Zu der Austausch-Entartung kommt die vom Wasserstoff her bekannte Entartung in den Winkel-Koordinaten hinzu, indem ja zu gegebenem Energiewert $W(1)$ bzw. $W(2)$ noch je n^2 verschiedene Wasserstoff-Eigenfunktionen ψ gehören, die sich in den Quantenzahlen l und m unterscheiden. Die Entartung in l wird durch die Wechselwirkung zwischen den zwei Elektronen zugleich mit der Austausch-Entartung beseitigt; sie ist n — 1-fach, während die Austausch-Entartung einfach ist. Im folgenden brauchen wir von der l-Entartung nicht ausdrücklich zu handeln. Auch die m-Entartung, die erst durch ein angelegtes Magnetfeld aufgehoben werden würde, braucht uns hier nicht zu beschäftigen.

Eine Ausnahme von der Entartung macht der Grundzustand des He-Atoms (**beide** Elektronen in der K-Schale), weil dann $n = 1$ und $u = v$ wird.

Die „Austausch-Entartung“ hat zur Folge, daß neben den Funktionen u, v auch die einfach unendliche Schar

$$w = \alpha u + \beta v \tag{7}$$

der Gl. (6) genugt. Es kommt darauf an, diejenigen Individuen der Schar auszusuchen, an die sich die gestorten **Eigenfunktionen erster Näherung** stetig anschließen. Dazu ziehen wir die Störungsrechnung aus Kap. V, § 1 B, heran, unter Spezialisierung auf einfache Entartung.

Wir nennen weiterhin die erste Naherung der Eigenfunktion und des Eigenwertes Ψ und W und setzen ähnlich wie in (V. 1. 4a)

$$\Psi = w + \varphi, \quad W = W_0 + \varepsilon. \tag{8}$$

Eintragen in (1) liefert wegen $L(w) = 0$ bei Vernachlassigung kleiner Großen höherer Ordnung

$$L(\varphi) = \frac{2m}{h^2}(s - \varepsilon)\, w, \quad s = \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{9}$$

Das rechte Glied dieser inhomogenen Gleichung muß nach dem Fundamentalsatz der Störungstheorie von S. 343 orthogonal sein zu den Losungen der homogenen Gleichung, also insbesondere zu u und v. Man hat also:

$$\int \begin{Bmatrix} u^* \\ v^* \end{Bmatrix} (s - \varepsilon)\, w\, d\tau = 0. \tag{10}$$

$d\tau = d\tau_1\, d\tau_2$ ist das Element des sechsdimensionalen Konfigurations-Raumes. Wir setzen w aus (7) ein und erhalten die beiden Gleichungen:

$$\begin{cases} \alpha \int (s - \varepsilon)\, u^* u\, d\tau + \beta \int (s - \varepsilon)\, u^* v\, d\tau = 0, \\ \alpha \int (s - \varepsilon)\, v^* u\, d\tau + \beta \int (s - \varepsilon)\, v^* v\, d\tau = 0. \end{cases} \tag{11}$$

Im Anschluß an (V. 1. 20) fuhren wir die Abkurzungen ein

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \int s\, u^* u\, d\tau, & \varepsilon_{12} = \int s\, u^* v\, d\tau, \\ \varepsilon_{21} = \int s\, v^* u\, d\tau, & \varepsilon_{22} = \int s\, v^* v\, d\tau \end{cases} \tag{12}$$

und beachten, daß die Wasserstoff-Eigenfunktionen ψ_1, ψ_n in (5) zueinander orthogonal sind und beide als normiert angesehen werden konnen, daß wir also haben

$$\int u^* u\, d\tau = \int v^* v\, d\tau = 1, \quad \int u^* v\, d\tau = \int v^* u\, d\tau = 0. \tag{13}$$

Mit Rucksicht darauf, daß ε konstant ist, also vor das betreffende Integralzeichen gezogen werden darf, konnen wir dann statt (12) schreiben:

$$\begin{cases} \alpha(\varepsilon_{11} - \varepsilon) + \beta\, \varepsilon_{12} = 0, \\ \alpha\, \varepsilon_{21} + \beta(\varepsilon_{22} - \varepsilon) = 0. \end{cases} \tag{14}$$

Elimination von α und β liefert die quadratische Gleichung für ε:

(15)
$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon, & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21}, & \varepsilon_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Nun entsteht v aus u, also auch ε_{22} aus ε_{11} und ε_{21} aus ε_{12} durch Vertauschung der beiden Elektronen. Da aber die Integration nach $d\tau$ beide Elektronen gleichmäßig berucksichtigt, und da auch s [Gl. (9)] symmetrisch in beiden Elektronen ist, so wird

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{11}, \quad \varepsilon_{21} = \varepsilon_{12}.$$

Unsere quadratische Gleichung geht also uber in

(15a)
$$(\varepsilon_{11} - \varepsilon)^2 = \varepsilon_{12}^2, \quad \varepsilon_{11} - \varepsilon = \pm \varepsilon_{12}$$

und liefert die beiden Wurzeln

(16)
$$\varepsilon = \varepsilon_{11} \mp \varepsilon_{12}.$$

Damit haben wir den Eigenwert in erster Naherung gefunden: Der in nullter Näherung zweifache Eigenwert $W_0 = W(1) + W(2)$ spaltet in erster Näherung auf in die beiden etwas verschiedenen Werte

(16a)
$$W = W_0 + \varepsilon_{11} \mp \varepsilon_{12}.$$

Nachdem ε bekannt, ist auch das Verhältnis $\alpha : \beta$ aus (11) zu berechnen. Man erhält

$$\alpha \pm \beta = 0.$$

Eintragen in (7) liefert

$$w = \alpha (u \mp v).$$

α bestimmt sich durch die Forderung, daß auch w auf 1 normiert sein möge. Hieraus ergibt sich sofort $1 = 2\alpha^2$, also

(17)
$$w = \frac{1}{\sqrt{2}} (u \mp v).$$

Dies sind die beiden Losungen nullter Naherung, an die sich die Störung stetig anschließt. Wie man sieht, ist die bevorzugte Rolle als „inneres Elektron", die wir dem einen oder anderen Elektron in u oder v zugewiesen hatten, bei den weiterhin allein maßgebenden Kombinationen w verwischt; w ist in beiden Elektronen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch gebaut.

Wir zeigen nun, daß die beiden Systeme von Zuständen, deren Näherung durch (17) dargestellt wird, untereinander nicht kombinieren können. Zum Beweise bilden wir das Matrix-Element M_{nm} fur irgendeine der Koordinaten $q = x, y, z$ und für den Übergang vom Zustande $\frac{1}{\sqrt{2}} (u + v)_n$ zum Zustande $\frac{1}{\sqrt{2}} (u - v)_m$:

(18)
$$M_{nm} = \frac{1}{2} \int\int (q_1 + q_2)\,(u + v)_n^*\,(u - v)_m\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

Zur Erläuterung des Faktors $q_1 + q_2$ erinnern wir daran, daß das Matrix-Element ursprünglich als elektrisches Moment berechnet wurde (vgl. S. 56), und daß sich dieses additiv aus den Beiträgen beider Elektronen zusammensetzt.

Wir sehen nun: In (18) sind die beiden ersten Faktoren unter dem Integralzeichen symmetrisch in den Koordinaten der beiden Elektronen 1 und 2, der dritte antisymmetrisch. M_{nm} kehrt also sein Vorzeichen um bei Vertauschung von 1 und 2. Da aber q_1 und q_2 Integrationsvariable sind und der Zahlenwert von M_{nm} sich nicht ändern kann, wenn wir die Bezeichnung der Integrations-Variablen vertauschen, so muß $M_{nm} = 0$ sein. Das bedeutet nach S. 58 ein Interkombinations-Verbot.

Dieses Verbot weist bereits auf die Existenz der beiden nicht miteinander kombinierenden Term-Systeme von Ortho- und Parhelium hin. Wichtig ist dabei, daß das Verbot nicht nur, wie hier bewiesen wurde, in nullter Näherung, sondern exakt gilt, was daraus folgt, daß auch bei Hinzufügen der nächsten Näherung, d. h. der Funktion φ aus Gl. (8), und aller folgenden Näherungen der gerade bzw. ungerade Charakter erhalten bleibt. Dabei ist vom Elektronen-Drall abgesehen. Dieser bedingt eine beim He ungemein schwache, bei den schwereren Atomen zunehmend stärkere Interkombination der beiden Term-Systeme.

Welche der beiden Funktionen (7) haben wir nun dem Ortho-, welche dem Para-System zuzuordnen? Wir behaupten:

$$\text{(19)} \qquad \begin{cases} \text{symmetrisches System} & (u + v) \ldots \text{Paraterme,} \\ \text{antisymmetrisches System} & (u - v) \ldots \text{Orthoterme.} \end{cases}$$

Zum Beweise betrachten wir Fig. 92, Bd. 1, S. 388. Sie zeigt, daß der Grundterm $1\,S$ ein Parazustand ist, während es im Ortho-Spektrum keinen Term vom Charakter $1\,s$ gibt, ferner daß die Orthoterme $np, nd, \ldots$ immer etwas tiefer liegen als die entsprechenden Paraterme $nP, nD, \ldots$ Nun ist theoretisch der Grundterm, wie bereits bei Gl. (5) bemerkt, durch $n = 1$, $u = v$ gegeben. Das bedeutet für den antisymmetrischen Fall $w = 0$ in nullter (und auch in beliebiger höherer) Näherung. Dieses System hat also keinen Grundterm und muß dem Orthospektrum zugeordnet werden, in Übereinstimmung mit unserer Aussage (19). Dasselbe folgt aus der gegenseitigen Lage der symmetrischen und antisymmetrischen Energieniveaus. Gl. (16a) ergibt nämlich im Zusammenhalt mit (17):

$$\text{(20)} \qquad \Delta W = W_{\text{symm.}} - W_{\text{antis.}} = +2\,\varepsilon_{12}.$$

Schreibt man ε_{12} in Übereinstimmung mit (12) in die Form

$$\text{(21)} \qquad \varepsilon_{12} = e^2 \int\!\!\int \frac{\varrho(1)\,\varrho^*(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2, \qquad \begin{cases} \varrho(1) = \psi_1^*(1)\,\psi_n(1), \\ \varrho^*(2) = \psi_1(2)\,\psi_n^*(2), \end{cases}$$

so schließt[1]) man leicht aus bekannten Potentialsätzen, daß ε_{12} stets und für alle n positiv sein muß. Daraus folgt nach (20), daß die symmetrischen Terme stets höher liegen als die antisymmetrischen. Auch dieser Umstand führt auf die Zuordnung (19).

Ein drittes Kriterium gründet sich auf die Struktur der Terme: Die Paraterme sind sowohl empirisch als nach unserer theoretischen Zuordnung Singuletts, die Orthoterme Tripletts. Wir kommen hierauf in § 5 zurück.

Indem wir den Faktor e^2 unterdrücken, nennen wir ε_{12} das Austausch-Integral und bezeichnen es mit A:

$$A = \int \frac{d\tau}{r_{12}} \psi_1^*(1)\, \psi_n(1)\, \psi_1(2)\, \psi_n^*(2). \tag{22}$$

Entsprechend nennen wir ε_{11} die Coulombsche Wechselwirkung C:

$$C = \int \frac{d\tau}{r_{12}} \psi_1^*(1)\, \psi_1(1)\, \psi_n^*(2)\, \psi_n(2). \tag{23}$$

In der Tat bedeutet C das klassisch gerechnete gegenseitige Potential der Ladungswolke des Elektrons 1 von der Dichte $\varrho_1 = \psi_1^* \psi_1$ und der des Elektrons 2 von der Dichte $\varrho_2 = \psi_n^* \psi_n$. Dagegen ist A wegen der darin vorkommenden gemischten Dichte $\psi_1^*(1)\, \psi_n(1)$ usw. eine nicht ohne weiteres klassisch deutbare, für die Wellenmechanik charakteristische Größe.

Wir wollen A im einfachsten Falle, nämlich für $n = 2$ berechnen. Wir bestimmen auf diese Weise, vgl. (20), den Energie-Unterschied zwischen

---

[1]) Das zu einer irgendwie (auch komplex!) gegebenen „Dichteverteilung" ϱ gehörige „Coulombsche Potential" φ genügt den Gleichungen

$$\Delta \varphi = -4\pi\varrho, \quad \Delta \varphi^* = -4\pi\varrho^* \tag{a}$$

und wird, wenn 2 den Aufpunkt, 1 den Integrationspunkt bedeutet, dargestellt durch

$$\varphi(2) = \int \frac{\varrho(1)}{r_{12}}\, d\tau_1. \tag{b}$$

Nach dem Greenschen Satz gilt, wenn φ im Unendlichen verschwindet:

$$\int (\operatorname{grad} \varphi(2),\ \operatorname{grad} \varphi^*(2))\, d\tau_2 = -\int \varphi(2)\, \Delta\varphi^*(2)\, d\tau_2. \tag{c}$$

Die linke Seite ist positiv; die rechte wird wegen (a) und (b) gleich

$$4\pi \iint \frac{\varrho(1)\,\varrho^*(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2. \tag{d}$$

Also ist auch ε_{12} positiv, wie der Vergleich von (d) mit (21) zeigt. — Es sei noch bemerkt, daß die hier mit ϱ bezeichnete „Dichte" nichts zu tun hat mit der Dichte der Ladungswolke des Elektrons 1 oder 2, von der bei (23) die Rede sein wird.

dem 2 P-Term (Parasystem) und dem 2 p-Term (Orthosystem). Aus $n = 2$ und $l = 1$ folgt $m = \pm 1$ oder 0. Wir rechnen der Einfachheit halber mit $m = 0$. Im Zustande $n = 1$ ist natürlich $l = m = 0$. Die Wasserstoff-Eigenfunktionen sind dann

$$\psi_1 = R_1, \quad \psi_n = \psi_2 = R_2 \cos\vartheta. \tag{24}$$

Hier steht $\cos\vartheta$ für $\cos\vartheta_1$ oder $\cos\vartheta_2$, je nachdem es sich um das Elektron 1 oder 2 handelt, ebenso R_1 für $R_1(r_1)$ oder $R_1(r_2)$ usw.

Wir brauchen zunächst die Entwicklung von $1/r_{12}$ nach Kugelfunktionen aus Zusatz 6, Gl. (1) und (2):

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{[r]} \sum \alpha^l P_l(\cos\Theta).$$

$[r]$ ist der größere der beiden Abstände r_1 und r_2, α das Verhältnis des kleineren zum größeren dieser Abstände. Wir denken uns $P_l(\cos\Theta)$ nach dem Additionstheorem, Gl. (II. 10. 17), als Funktion von $\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1 - \varphi_2$ hingeschrieben. Bei der Integration über $d\tau_2 = r_2^2\, dr_2 \sin\vartheta_2\, d\vartheta_2\, d\varphi_2$ fallen dann alle Glieder mit $\cos m(\varphi_1 - \varphi_2)$ fort und wir erhalten

$$\int \frac{d\tau_2}{r_{12}} \psi_1(2)\, \psi_n^*(2) \tag{25}$$

$$= 2\pi \int_0^\infty \frac{r_2^2}{[r]} R_1(r_2) R_2(r_2)\, dr_2 \sum \alpha^l P_l(\cos\vartheta_1) \int_0^\pi P_l(\cos\vartheta_2) P_1(\cos\vartheta_2) \sin\vartheta_2\, d\vartheta_2.$$

In dem letzten Integral ist $P_1(\cos\vartheta_2)$ für den in (24) vorkommenden Faktor $\cos\vartheta$ geschrieben. Dadurch haben wir verdeutlicht, daß dieses Integral nur für $l = 1$ von Null verschieden, nämlich gleich $2/3$ ist. Die rechte Seite von (25) wird daher mit Rücksicht auf die Bedeutung von $[r]$ und α:

$$\frac{4\pi}{3} P_1(\cos\vartheta_1) \left\{ \frac{1}{r_1^2} \int_0^{r_1} r_2^3 R_1(r_2) R_2(r_2)\, dr_2 + r_1 \int_{r_1}^{\infty} R_1(r_2) R_2(r_2)\, dr_2 \right\}.$$

Nach (22) und (24) ist dieser Ausdruck mit

$$d\tau_1 R_1(r_1) R_2(r_1) P_1(\cos\vartheta_1)$$

zu multiplizieren und sowohl nach r_1 wie nach den Winkeln ϑ_1, φ_1 zu integrieren. Bei der Winkelintegration tritt der Faktor $4\pi/3$ noch einmal hinzu. Im ganzen erhält man

$$A = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \left(\int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2\, f(r_1, r_2) + \int_0^\infty dr_1 \int_{r_1}^\infty dr_2\, f(r_2, r_1) \right). \tag{26}$$

Hier ist zur Abkürzung gesetzt

$$f(r_1, r_2) = r_2^3\, R_1(r_1)\, R_2(r_1)\, R_1(r_2)\, R_2(r_2),$$
$$f(r_2, r_1) = r_1^3\, R_1(r_2)\, R_2(r_2)\, R_1(r_1)\, R_2(r_1).$$

Die beiden Doppelintegrale in (26) sind aber einander gleich. Nach einem bekannten auf Dirichlet zurückgehenden Verfahren läßt sich nämlich zeigen:

$$(26\text{a})\qquad \int_0^\infty d r_1 \int_0^{r_1} d r_2\, f(r_1, r_2) = \int_0^\infty d r_2 \int_{r_2}^\infty d r_1\, f(r_1, r_2) = \int_0^\infty d r_1 \int_{r_1}^\infty d r_2\, f(r_2, r_1).$$

Der erste Teil dieser Doppelgleichung entspricht dem Übergang von einer Einteilung des Integrationsgebietes in Vertikal-Streifen zu einer solchen in Horizontal-Streifen, der zweite Teil einer bloßen Umbenennung der Integrations-Variablen. Man hat daher statt (26) einfacher

$$(27)\qquad A = 2\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int_0^\infty r_1^3\, d r_1\, R_1(1)\, R_2(1) \int_{r_1}^\infty d r_2\, R_1(r_2)\, R_2(r_2).$$

Wir erinnern an die Tabelle von S. 89 und an Gl. (2) von S. 90:

$$(28)\qquad R_1(r) = N_1 e^{-s}, \quad R_2(r) = N_2\, s\, e^{-s/2}, \quad s = \frac{Z}{a} r$$

und erhalten fur das Integral nach r_2 in (27):

$$\frac{a}{Z} N_1 N_2 \int_{s_1}^\infty s\, d s\, e^{-\frac{3}{2} s} = \frac{a}{Z}\left(\frac{2}{3}\right)^2 N_1 N_2 \int_{x_1}^\infty x\, d x\, e^{-x},$$
$$x = \frac{2}{3} s, \quad x_1 = \frac{2}{3} s_1 = \frac{2}{3}\frac{Z}{a} r_1.$$

Sodann ist

$$\int_{x_1}^\infty x\, d x\, e^{-x} = -\frac{d}{d\alpha}\int_{x_1}^\infty d x\, e^{-\alpha x} = -\frac{d}{d\alpha}\frac{e^{-\alpha x_1}}{\alpha}$$

mit der Verabredung, daß zum Schluß $\alpha = 1$ zu setzen ist.

Trägt man dies in (27) ein und benutzt statt r_1 die Integrations-Variable x_1, so erhält man

$$A = -2\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \left(\frac{a}{Z}\right)^5 \left(\frac{2}{3}\right)^7 N_1^2 N_2^2 \frac{d}{d\alpha}\frac{1}{\alpha}\int_0^\infty x_1^4\, e^{-(1+\alpha) x_1}\, d x_1.$$

Das hier noch verbleibende Integral ist gleich $4!/(1+\alpha)^5$. Somit wird

$$\frac{d}{d\alpha}\frac{1}{\alpha}\int \cdots d x_1 = 4!\,\frac{d}{d\alpha}\left\{\frac{1}{\alpha}\frac{1}{(1+\alpha)^5}\right\} = -4!\left(\frac{1}{2^5} + \frac{5}{2^6}\right) = -\frac{3\cdot 7}{8}$$

und daher

$$A = \frac{7}{3}\left(\frac{2}{3}\right)^5\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2\left(\frac{a}{Z}\right)^5 N_1^2 N_2^2 . \tag{29}$$

Es ist aber nach der Bedeutung der Normierungs-Faktoren

$$N_1^2 N_2^2 = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{Z}{a}\right)^6 , \tag{30}$$

somit

$$A = \frac{2^4 \cdot 7}{3^8} \frac{Z}{a} . \tag{31}$$

Nach (20) folgt daraus als die gesuchte Termdifferenz (mit R = Rydberg-Frequenz, $Rh = e^2/2a$ = Energie des Wasserstoffatoms und $Z = 2$)

$$\frac{\Delta W}{Rh} = \frac{2^7 \cdot 7}{3^8} = 0{,}136. \tag{32}$$

Der Beobachtungswert ist viel kleiner, nämlich

$$\frac{\Delta W}{Rh} = 0{,}019. \tag{33}$$

Heisenberg erzwingt einen besseren Anschluß an die Beobachtung, indem er bei dem äußeren Elektron die Abschirmung durch das innere Elektron schon in der nullten Näherung berücksichtigt und demgemäß in R_2, Gl. (28), ersetzt Z durch $Z - 1$, also

$$s \text{ durch } s' = \frac{Z-1}{a} r,$$

was sich auch störungstheoretisch rechtfertigen läßt. Man erhält dann statt (29), (30) und (31) bzw.

$$A = 3 \cdot 7 \cdot 2^5 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \frac{(Z-1)^2 a^5}{(3Z-1)^7} N_1^2 N_2^2 ,$$

$$N_1^2 N_2^2 = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{Z}{a}\right)^3\left(\frac{Z-1}{a}\right)^3 , \quad A = \frac{7}{3} 2^4 \frac{(Z-1)^5 Z^3}{(3Z-1)^7} \frac{1}{a} .$$

Daraufhin ergibt sich statt (32) für $Z = 2$:

$$\frac{\Delta W}{Rh} = \frac{7}{3}\frac{2^9}{5^7} = 0{,}016, \tag{34}$$

was dem Beobachtungswert (33) naheliegt.

Wir haben hier die relative Lage von Ortho- und Paraterm mittels des Austausch-Integrals A bestimmt. Wir könnten ebenso versuchen,

die absolute Lage, z. B. die Mitte beider Terme, durch die Coulombsche Wechselwirkung C in erster Näherung zu berechnen, nach der aus (16a) folgenden Formel

$$\tfrac{1}{2}(W_{\text{Ortho}} + W_{\text{Para}}) = W_0 + \varepsilon_{11} = W_0 + e^2 C.$$

Aber das Resultat wurde sehr ungenau ausfallen, auch nach Anbringung der zuletzt besprochenen Korrektion. Hier wurde erst die muhselige Durchführung der Störungsrechnung zweiter Näherung Abhilfe schaffen. Dagegen werden wir eine erstaunlich genaue numerische Methode zur Bestimmung der absoluten Termgröße, insbesondere des Grundtermes (Hylleraas) in Kap. X kennenlernen.

Abschließend stellen wir fest: Die Heisenbergsche Störungsrechnung, wenn auch zur vollständigen Beherrschung des Helium-Spektrums unzureichend, ist von größtem Wert fur die Aufklärung des allgemeinen spektralen Typs aller Zwei-Elektronen-Systeme. Daruber hinaus liefert sie durch die Entdeckung der Austausch-Entartung einen methodischen Gesichtspunkt von großter Tragweite.

§ 3

Wasserstoff-Molekül und homöopolare Bindung

Das Wasserstoff-Molekul stellt uns ebenso wie das Helium-Atom vor ein Zwei-Elektronen-Problem. Wir nennen die beiden Elektronen 1 und 2, die beiden H-Kerne a und b. Diese denken wir uns fixiert in dem zunachst willkurlichen Abstande $d = r_{ab}$. Unser Problem ist dann wieder sechsdimensional, seine Wellengleichung lautet, ähnlich wie in (2. 1) geschrieben:

$$L\,\Psi = 0 \begin{cases} L = \Delta + \dfrac{2m}{h^2}(W - V), \\ \Delta = \Delta_1 + \Delta_2. \end{cases} \tag{1}$$

Die potentielle Energie V setzt sich in leicht verstandlicher Weise aus sechs, teils positiven, teils negativen Bestandteilen zusammen:

$$V = \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{2}$$

Wenn wir hier wie beim Helium-Problem nur das Glied e^2/r_{12} als Storungsglied behandeln (das konstante Glied e^2/r_{ab} kann ohne weiteres mit der Energie W zusammengenommen werden), so wurde nach der Form von (2) sowohl das Elektron 1 wie 2 unter dem Einfluß beider Kerne a und b stehen. Wir könnten dann Gl. (1) in nullter Näherung fur jedes der beiden Elektronen in die Gleichung des H_2-Molekul-Ions separieren, aber nicht durch die einfachen H-Eigenfunktionen lösen. Wir verfahren daher nach

dem Vorgange von Heitler und London radikaler und rechnen so, als ob das Elektron 1 in nullter Näherung nur unter dem Einfluß des Kernes a, das Elektron 2 nur unter dem des Kernes b stände; oder wir rechnen umgekehrt 1 zu b, 2 zu a. Die so entstehenden nullten Näherungen sind

$$u = \psi_a(1)\,\psi_b(2) \quad \text{und} \quad v = \psi_b(1)\,\psi_a(2), \tag{3}$$

wo die ψ Wasserstoff-Eigenfunktionen sind, die wir als auf 1 normiert voraussetzen wollen. u, v genügen den Differentialgleichungen nullter Näherung

$$\left\{\begin{aligned} &\Delta u + \frac{2m}{\hbar^2}\left(W_0 + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}}\right) u = 0, \\ &\Delta v + \frac{2m}{\hbar^2}\left(W_0 + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}}\right) v = 0. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Beide Gleichungen sind identisch bis auf die willkürliche Numerierung der beiden Elektronen und gehören zur gleichen Energie W_0, die sich additiv aus den Einzel-Energien $W_0(1)$ und $W_0(2)$ zusammensetzt. Wir haben also eine „Austausch-Entartung" wie beim He-Atom.

Der physikalische Sinn unserer Näherung (3) ist der, daß wir im ungestörten Zustand die beiden Kerne a, b weit voneinander entfernt annehmen. Liegt dann 1 in der Nähe von a, 2 in der Nähe von b, so ist u eine hinreichend genaue Beschreibung des Zustandes. Die in der ersten Gleichung (4) beibehaltenen Glieder der potentiellen Energie unterscheiden sich von der vollständigen Form (2) um den Ausdruck

$$\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \tag{4a}$$

dessen einzelne Glieder nach unserer Annahme sämtlich klein sind. Liegt umgekehrt 1 in der Nähe von b, 2 in der Nähe von a, so wird der Zustand genähert durch v beschrieben und es sind die in der zweiten Gleichung (4) fehlenden Glieder

$$\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{4b}$$

wieder sämtlich kleine Größen.

Allerdings beschränken wir uns in der Folge nicht auf große r_{ab}, sondern interessieren uns gerade für Kernabstände, die mit den Atom-Dimensionen vergleichbar sind. Unser Verfahren ist daher reichlich kühn und läßt keine große Genauigkeit erwarten.

Um die Gln. (4) aufzulösen, bilden wir wie in (2. 7)

$$w = \alpha u + \beta v.$$

In dieser Schar sind insbesondere enthalten die symmetrische und antisymmetrische Kombination

$$w_+ = N_+ (u + v), \; w_- = N_- (u - v), \tag{5}$$

die mit den etwas spezielleren Kombinationen (2. 17) zu vergleichen sind und wie diese den geeigneten Ausgangspunkt fur die anschließende Störungsrechnung bilden. Verlangen wir auch hier die Normierung auf 1, nämlich

$$1 = \int w_\pm^2 \, d\tau, \quad d\tau = d\tau_1 \, d\tau_2,$$

und setzen zur Abkurzung

$$S = \int u \, v \, d\tau, \tag{6}$$

so berechnen wir unmittelbar

$$1 = N_\pm^2 (2 \pm 2S),$$

also

$$N_\pm = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}. \tag{7}$$

Zur Störungsrechnung ubergehend setzen wir

$$\Psi = w_\pm + \varphi_\pm, \; W = W_0 + \varepsilon_\pm \tag{8}$$

und verlangen $L\Psi = 0$ oder, was dasselbe ist:

$$L \varphi_\pm = - L w_\pm. \tag{9}$$

Indem wir auf der rechten Seite die Gln. (4) benutzen, vermöge deren Δu und Δv gegen entsprechende Glieder von $W - V$ fortfallen, können wir als bloße Umformung von (1) schreiben

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{2 \pm 2S} \, L \varphi_+ = \left(-\varepsilon_\pm + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) u \tag{9a}$$
$$\pm \left(-\varepsilon_\pm + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) v.$$

Die rechte Seite dieser inhomogenen Gleichung enthält als einzige Unbekannte $\varepsilon_\pm$. Wir könnten diese direkt aus unserem Orthogonalitätssatz von S. 343 berechnen, wenn u und v exakt der Gl. $L \begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix} = 0$ genügen wurden. Trotzdem dies nicht der Fall ist, [die u, v genügen ja tatsächlich den verstümmelten Gln. (4)], führt das Orthogonalitäts-Verfahren, wie sich zeigen wird, auch hier im wesentlichen zum Ziel.

Wir multiplizieren also Gl. (9a) zunächst mit u und integrieren über $d\tau$. Es ergibt sich

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{2 \pm 2S} \int u \, L \, \varphi_\pm \, d\tau = - \varepsilon_\pm (1 \pm S) + e^2 (C \pm A) \tag{10}$$

mit den Abkürzungen

$$C = \int \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}}\right) u^2 \, d\tau, \tag{11}$$

$$A = \int \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}}\right) u \, v \, d\tau. \tag{12}$$

Wir wollen zeigen, daß das Integral auf der linken Seite von Gl. (10) klein von der zweiten Ordnung ist. Für dieses liefert der Greensche Satz:

$$\int u L \varphi_\pm \, d\tau = \int \varphi_\pm L u \, d\tau = -\frac{2m}{\hbar^2} \int \varphi_\pm \left(\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) u \, d\tau.$$

Hier ist im letzten Integral die erste Gl. (4) benutzt und das Glied zweiter Ordnung $\varphi_\pm \varepsilon_\pm$ vernachlässigt worden. Die () in diesem Integral ist aber mit (4a) identisch, also klein von der ersten Ordnung. Wegen Multiplikation mit $\varphi_\pm$ wird daher der Integrand klein von der zweiten Ordnung. Wir können also die linke Seite von (10) im Sinne unserer Näherung durch Null ersetzen. Somit liefert Gl. (10) als Störungsenergie erster Ordnung

$$\varepsilon_\pm (1 \pm S) = e^2 (C \pm A). \tag{13}$$

Die Multiplikation mit v liefert sodann statt der rechten Seite von (10)

$$-\varepsilon_\pm (S \pm 1) + e^2 (C'' \pm A'), \tag{14}$$

wo jetzt z. B. bedeutet

$$C'' = \int \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}}\right) v^2 \, d\tau. \tag{14a}$$

Dies unterscheidet sich von C nur durch die Numerierung der Integrationspunkte 1 und 2, welche für den Wert des Integrals gleichgültig sein muß. Wir haben daher $C' = C$; ebenso schließt man auf $A' = A$. Daß die linke Seite der jetzt entstehenden Gleichung wieder klein von der zweiten Ordnung wird, folgt ebenso wie vorher. Man hat also den Ausdruck (14) gleich Null zu setzen und erhält für $\varepsilon_\pm$ denselben Wert wie in (13). Somit zeigt sich, daß die Multiplikation mit v gegenüber derjenigen mit u nichts Neues liefert. Wir können dies als Probe darauf ansehen, daß unsere Kombinationen $w_\pm$ in (5) in der Tat die richtigen Ausgangsfunktionen für die Störungsrechnung darstellen, indem sie zur widerspruchsfreien Berechnung der Energie-Störungen $\varepsilon_\pm$ führen.

Wir nennen wie im vorigen Paragraphen C die Coulombsche Wechselwirkung, A das Austauschintegral. Zur Begründung dieser Bezeichnung schreiben wir den Wert (11) für C nochmals hin, wobei

wir beachten, daß zugleich mit den ψ auch die u, v auf 1 normiert sind. Wir führen die Dichten[1]) ein

$$\varrho_1 = \psi_a^2(1), \quad \varrho_2 = \psi_b^2(2)$$

und erhalten aus (11):

$$C = \frac{1}{r_{ab}} - \int \frac{\varrho_2}{r_{a2}} d\tau_2 - \int \frac{\varrho_1}{r_{b1}} d\tau_1 + \iint \frac{\varrho_1 \varrho_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \tag{15}$$

Die aufeinanderfolgenden Glieder bedeuten: Abstoßungs-Energie der Kerne a und b; Anziehungs-Energie der Ladungswolke 2 gegen den Kern a; Anziehungs-Energie der Ladungswolke 1 gegen den Kern b; Abstoßungs-Energie der Wolken 1 und 2 gegeneinander, je für die Einheit von Kernladung und Elektronenladung gerechnet. Alle diese Energie-Beträge sind Coulombscher Art. Die Anziehungs-Energien 1 gegen a und 2 gegen b, die zum ungestörten Zustand u gehören, treten in der Störungs-Energie C naturgemäß nicht auf. In dem Ausdrucke (12) von A dagegen kommen statt der eigentlichen Dichten ϱ_1, ϱ_2 gemischte, also Nicht-Coulombsche Dichten ϱ_{12} vor.

Mit der Auswertung der Integrale in C und A für den Fall des H_2-Grundzustandes werden wir uns in § 4 beschäftigen. Als wesentliches Resultat heben wir hervor: A ist < 0, $C > 0$ oder wenig < 0, je nach dem Werte von r_{ab}. Daraus folgt $C - A > 0$; dagegen wird $C + A < 0$ (außer für kleine r_{ab}). Da überdies in dem uns interessierenden Gebiet von r_{ab} gilt $S < 1$, so wird nach (13)

$$\varepsilon_- > \varepsilon_+. \tag{16}$$

ε_+ gehört zum symmetrischen, ε_- zum antisymmetrischen Zustand. Die betreffenden Energien sind

$$W_{\text{symm.}} = W_0 + \varepsilon_+, \quad W_{\text{antis.}} = W_0 + \varepsilon_-.$$

Mithin haben wir nach (16)

$$W_{\text{antis.}} > W_{\text{symm}} \tag{17}$$

Der in den Koordinaten der beiden Elektronen symmetrische Zustand liegt energetisch tiefer als der antisymmetrische. Das ist der umgekehrte Sachverhalt wie im Helium-Spektrum wegen des umgekehrten Vorzeichens von A. Wir zeigen dies in der folgenden Zusammenstellung:

---

[1]) Da wir uns im folgenden nur für den Grundzustand des H_2-Moleküls interessieren werden, in dem ψ reell ist, genügt die Definition $\varrho = \psi^2$. Bei den angeregten Zuständen hatten wir schon oben, zuerst auf S. 637, einige Male zum konjugiert Komplexen übergehen müssen.

He-Atom	H_2-Molekül[1])
$A > 0$	$A < 0$
$W_{\text{symm.}} > W_{\text{antis.}}$, Gl. (2. 20)	$W_{\text{symm.}} < W_{\text{antis.}}$, Gl. (17)
Grundterm symm. (Parasystem)	Grundterm symm.
Der entsprechende Term im antisymmetrischen (Ortho-) System existiert nicht.	Der entsprechende Term im antisymmetrischen System existiert, aber liegt höher.

Zur Begründung der letzten Aussage dient folgende Bemerkung: Der Grundzustand des He-Atoms ist nicht entartet, vgl. S. 629, es wird $u = v$. Die antisymmetrische Eigenfunktion $u - v$ verschwindet. Beim H_2-Molekul im Grundzustande verschwindet $u - v$ dagegen nicht, trotz der Gleichheit der in u und v eingehenden Funktionen $\psi(1)$, $\psi(2)$, weil sie sich nach (3) auf die getrennten Kerne a und b beziehen. In der Tat ergibt sich, wenn wir auf die Darstellung (4. 7) vorausgreifen (mit α = reziprokem Wasserstoff-Radius):

$$u - v = N^2 (e^{-\alpha(r_{a1} + r_{b2})} - e^{-\alpha(r_{a2} + r_{b1})}) \neq 0, \tag{18}$$

weil im allgemeinen gilt

$$r_{a1} + r_{b2} \neq r_{a2} + r_{b1}. \tag{18a}$$

Wir ergänzen unsere Zusammenstellung hinsichtlich der Termstruktur, indem wir uns auf § 5 stutzen. Sowohl beim He-Atom wie beim H_2-Molekul sind die symmetrischen Terme Singuletts, die antisymmetrischen Tripletts. Dem Grundzustand entspricht in beiden Fällen ein Singulett-Term.

Durch Fig. 47, deren Einzelheiten allerdings erst mit den Rechnungen des folgenden Paragraphen belegt werden können, wird das Vorstehende erläutert. In horizontaler Richtung ist der Kernabstand r_{ab} in Teilen des Wasserstoff-Radius aufgetragen, also

$$\varrho = \alpha r_{ab}, \quad \alpha = 1/\text{Wasserstoff-Radius}. \tag{19}$$

Die vertikale Richtung dient zur Darstellung der Coulombschen Wechselwirkung C im Grundzustande und der zugehörigen Energie-Störungen $\varepsilon_{\pm}$. Letztere sind dadurch konstruiert, daß an die C-Kurve $\mp A$ angetragen und die entstehende Kurve durch $1 \mp S$ dividiert wurde. Man erhält so für ε_{+} eine ausgeprägte Mulde, bei ε_{-} einen mit wachsendem ϱ monoton

[1]) Wir vermeiden beim H_2-Molekül die naheliegenden Bezeichnungen Ortho und Para, weil sie hier in anderer Bedeutung festgelegt sind, vgl. § 6.

abfallenden Ast. Schon in der C-Kurve ist eine Mulde schwach angedeutet; sie wird in der ε_+-Kurve wesentlich vertieft. Das Minimum dieser Kurve enthält die Lösung des alten Rätsels der chemischen homöopolaren Bindung. Diese Lösung ist, wie wir sehen, gegeben durch die Austausch-Entartung. Indem die ungestörte Energie W_0 aufspaltet in zwei gestörte Energie-Niveaus $W_0 + \varepsilon_\pm$, entstehen zwei Energie-Kurven, deren eine die Möglichkeit eines stabilen Gleichgewichtes der beiden Kerne in Evidenz setzt. Der Gleichgewichts-Abstand $\varrho_{\min}$ der Kerne ist aus der Figur als Abszisse des Minimums der ε_+-Kurve zu entnehmen. Der Zahlenwert, den die Rechnung, bei Gl. (4. 35) dafur liefert, ist

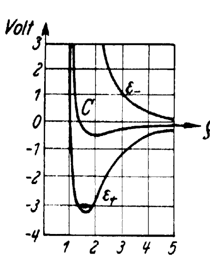


Fig. 47. Die Energie der H_2-Molekel, untere Kurve, als Funktion des in atomaren Einheiten gemessenen Kernabstandes ϱ. Die Kurve C bedeutet Coulombsche Wechselwirkung. Die obere Kurve ist die Energie bei antisymmetrischer Eigenfunktion

$$(20) \qquad \varrho_{\min} = 1{,}58, \quad r_{ab} = 0{,}79\,\text{Å},$$

wahrend die Beobachtung des H_2-Viellinien-Spektrums auf $r_{ab} = 0{,}75$ Å schließen laßt.

Weniger gut stimmt der zugehörige Energiewert $\varepsilon_{\min}$, der die Bindung der zwei H-Atome zum H_2-Molekul mißt:

$$(21) \qquad \varepsilon_{\min} = W - W_0 = -0{,}24\,Rh = -3{,}2\,\text{Volt}.$$

Der experimentelle Wert, der, vom Vorzeichen abgesehen, durch die Dissoziations-Energie des H_2-Molekuls, vgl. Bd. I, S. 408, Gl. (4) gegeben wird, ist merklich kleiner[1]), namlich $-4{,}4$ Volt.

Wir haben uns nicht vorzustellen, daß im Grundzustand die beiden Kerne a, b exakt den Abstand r_{ab} innehalten. Das H_2-Molekul ist ja die einfachste Realisierung des harmonischen Oscillators. Dieser ist bei der Vibrations-Quantenzahl $v = 0$ nicht etwa in Ruhe, was der Unscharfe-Relation widersprechen wurde, sondern besitzt die Nullpunkts-Energie $\frac{1}{2}\,h\,\nu$. Der Abstand r_{ab} wird sich also um den Mittelwert $r_{\min}$ herum periodisch erweitern und verengern. Wir haben dies in der Figur durch den horizontalen Doppelpfeil am Boden der Mulde schematisch angedeutet. Man bemerke übrigens, daß die Diskrepanz zwischen unserem $\varepsilon_{\min}$ und der negativen Dissoziations-Energie durch das Vorhandensein der Nullpunkts-Energie noch etwas vergrößert wird.

Statt von einer Austausch-Energie können wir auch von einer Austausch-Kraft reden, die in unserer Figur der Neigung der Energie-Kurve

---

[1]) Vgl. hierzu die eingehende Diskussion bei O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London **152**, 503 (1935).

entspricht. Sie betätigt sich rechts oder links von der Mulde als Anziehung oder Abstoßung der beiden Kerne und zeigt sich auch in dem Hin- und Herpendeln um das Gleichgewicht innerhalb der Mulde. Dagegen bedeutet ersichtlich der Verlauf der Energie-Kurve ε_- für alle Entfernungen r_{ab} Abstoßung; wenn sich die beiden H-Atome im antisymmetrischen Zustande befinden und einander genähert werden, so binden sie sich nicht, sondern werden eins am anderen elastisch reflektiert.

Auch der Zusammenhalt der Elementarteilchen innerhalb der Kerne (der Protonen und Neutronen) beruht auf Austauschkräften, wie wir heute aus den Untersuchungen der Heisenbergschen Schule wissen.

§ 4

Analytische und numerische Ergänzungen

Bei jedem Zwei-Zentren-Problem sind die elliptischen Koordinaten das gegebene Werkzeug. Wir definieren sie, zunächst für die Halbebene $x, y > 0$, durch den Ansatz:

$$x = E \operatorname{Cos} u \cos v,$$
$$y = E \operatorname{Sin} u \sin v.$$

Cos und Sin bedeuten die hyperbolischen Funktionen, die zueinander in der Beziehung stehen: $\operatorname{Cos}^2 u - \operatorname{Sin}^2 u = 1$. Indem wir v bzw. u eliminieren, erhalten wir

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} = 1, \quad \begin{cases} A = E \operatorname{Cos} u \\ B = E \operatorname{Sin} u \end{cases}$$

und

$$\frac{x^2}{A'^2} - \frac{y^2}{B'^2} = 1, \quad \begin{cases} A' = E \cos v \\ B' = E \sin v \end{cases}.$$

$A B$, $A' B'$ bedeuten also die Hauptachsen eines Systems konfokaler Ellipsen und Hyperbeln, E ihre gemeinsame Exzentrizität. Der Abstand der beiden festen Zentren a und b ist

$$r_{ab} = 2E; \tag{1}$$

die Abstände eines dritten Punktes P mögen r_a und r_b heißen. Wir berechnen sie aus den Definitionsgleichungen der Ellipsen und Hyperbeln als geometrische Örter:

$$\begin{cases} r_a + r_b = 2A = 2E \operatorname{Cos} u \\ r_a - r_b = 2A' = 2E \cos v \end{cases} \tag{2}$$

zu

$$r_a = E(\operatorname{Cos} u + \cos v), \quad r_b = E(\operatorname{Cos} u - \cos v). \tag{3}$$

Für die Ellipsen gilt

$$0 \leqq u \leqq \infty,$$

für die Hyperbelbögen der Halbebene $y > 0$

$$0 \leqq v \leqq \pi.$$

Die Verbindungs-Strecke der Brennpunkte ist gegeben durch $u = 0$, ihre Verlängerung nach positiven oder negativen x durch $v = 0$ bzw. $v = \pi$ Vgl. Fig. 48.

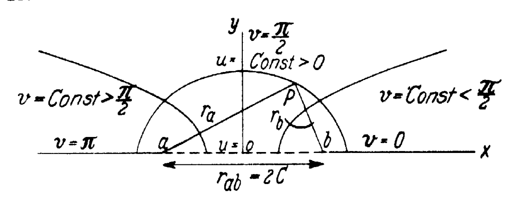


Fig. 48. Schema der elliptischen Koordinaten. u = Const Ellipsen, v = Const Hyperbeln. Innerhalb der Halbebene $y = 0$ gilt $0 < u < \infty$, $0 < v < \pi$ Die dritte Koordinate w entspricht der Drehung der Halbebene um die x-Achse.

Um zu räumlichen Koordinaten überzugehen, drehen wir unsere Halbebene um die x-Achse durch den Winkel w und setzen:

$$\left\{\begin{aligned} x &= E \operatorname{Cos} u \cos v, \\ y &= E \operatorname{Sin} u \sin v \cos w, \\ z &= E \operatorname{Sin} u \sin v \sin w. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Wir berechnen die Funktional-Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial u} \\ \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial v} \\ \frac{\partial x}{\partial w} & \frac{\partial y}{\partial w} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix}.$$

Mit Rücksicht auf $\frac{\partial x}{\partial w} = 0$ läßt sie sich nach der letzten Reihe auflösen und zusammenziehen zu:

$$\Delta = E^3 \operatorname{Sin} u \sin v \,(\operatorname{Cos}^2 u - \cos^2 v). \tag{5}$$

Für das Integrations-Element $d\tau_1$ des Punktes 1 haben wir hiernach zu schreiben

$$d\tau_1 = E^3 \operatorname{Sin} u_1 \sin v_1 \,(\operatorname{Cos}^2 u_1 - \cos^2 v_1)\, du_1\, dv_1\, dw_1 \tag{5a}$$

und entsprechend für $d\tau_2$.

1. Wir berechnen hiermit zunächst [vgl. (3. 6)]

$$S = \int u\, v\, d\tau = \int\int u\, v\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

Wegen (3. 3) setzt sich S aus zwei unter sich gleichen Faktoren zusammen, so daß wir schreiben können:

$$\sqrt{S} = \int \psi_a(1)\, \psi_b(1)\, d\tau_1. \tag{6}$$

Nun ist im Grundzustande

$$\psi_a = N e^{-\alpha r_a}, \quad \psi_b = N e^{-\alpha r_b}, \quad \left\{ \begin{aligned} N^2 &= \frac{\alpha^3}{\pi} \\ \alpha &= \frac{1}{a} \end{aligned} \right. . \tag{7}$$

Wegen (2) wird daher

$$\psi_a \psi_b = N^2 e^{-\varrho \operatorname{Cos} u}, \quad \varrho = 2\alpha E = \frac{r_{ab}}{a}, \tag{8}$$

ϱ ist also der in „atomaren Einheiten gemessene Kernabstand. (6) schreibt sich daraufhin, wenn wir die Integration nach w sogleich ausführen (der Index 1 kann weiterhin unterdrückt werden), mit Rucksicht auf die Bedeutung von N und ϱ:

$$\sqrt{S} = \frac{\varrho^3}{4} \int_0^\infty \operatorname{Sin} u\, du\, e^{-\varrho \operatorname{Cos} u} \int_0^\pi \sin v\, dv\, (\operatorname{Cos}^2 u - \cos^2 v)$$

oder, in den Integrationsvariabeln

$$\xi = \operatorname{Cos} u, \quad \eta = \cos v: \tag{9}$$

$$\sqrt{S} = \frac{\varrho^3}{4} \int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi} \int_{-1}^{+1} d\eta\, (\xi^2 - \eta^2) = \frac{\varrho^3}{2} \int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi} \left(\xi^2 - \frac{1}{3}\right).$$

Nun ist

$$\int_1^\infty e^{-\varrho\xi}\, d\xi = \frac{e^{-\varrho}}{\varrho}, \quad \int_1^\infty \xi^2 e^{-\varrho\xi}\, d\xi = \frac{\partial^2}{\partial\varrho^2} \frac{e^{-\varrho}}{\varrho} = \frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\left(1 + \frac{2}{\varrho} + \frac{2}{\varrho^2}\right). \tag{10}$$

Daher

$$\sqrt{S} = \frac{\varrho^3}{2} \frac{e^{-\varrho}}{\varrho} \left(1 + \frac{2}{\varrho} + \frac{2}{\varrho^2} - \frac{1}{3}\right) = e^{-\varrho}\left(1 + \varrho + \frac{\varrho^2}{3}\right)$$

und

$$S = \left(1 + \varrho + \frac{\varrho^2}{3}\right)^2 e^{-2\varrho}. \tag{11}$$

2. Wir wenden uns zu den Integralen, die in der Coulombschen Wechselwirkung C, Gl. (3. 15), vorkommen.

Hier sind die beiden ersten Integrale unter sich gleich, da sie durch gleichzeitige Vertauschung von a mit b und 1 mit 2 ineinander übergehen.

Wir betrachten also z. B. das erste Integral (der Nenner r_{a2} hebt sich charakteristischerweise gegen $d\tau_2$ fort!):

$$(12) \qquad \int \frac{\psi_{b2}^2}{r_{a2}} d\tau_2$$

$$= \frac{\alpha^3 E^2}{\pi} \int \operatorname{Sin} u\, d u \int \sin v\, d v \int d w\, (\operatorname{Cos} u - \cos v)\, e^{-2\alpha E(\operatorname{Cos} u - \cos v)}$$

Um die Integration nach u, v zu vereinfachen (diejenige nach w gibt 2π) führen wir ξ, η und ϱ nach (9) und (8) ein. Die rechte Seite läßt sich dann schreiben:

$$-\frac{\alpha\varrho^2}{2}\frac{\partial}{\partial\varrho}\int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi}\int_{-1}^{+1} d\eta\, e^{+\varrho\eta} =$$

$$-\frac{\alpha\varrho^2}{2}\frac{\partial}{\partial\varrho}\left\{\frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{e^{\varrho}-e^{-\varrho}}{\varrho}\right\} = -\frac{\alpha\varrho^2}{2}\frac{\partial}{\partial\varrho}\frac{1-e^{-2\varrho}}{\varrho^2}.$$

Von hieraus erhalten wir für die beiden gesuchten Integrale:

$$(13) \qquad \int \frac{\varrho_2}{r_{a2}} d\tau_2 = \int \frac{\varrho_1}{r_{b1}} d\tau_1 = \frac{\alpha}{\varrho}\left(1 - (1+\varrho)\, e^{-2\varrho}\right).$$

3. Indem wir das letzte Integral in (8. 15) zuruckstellen, wenden wir uns zum Austausch-Integral A in der Darstellung (8. 12). Hier ist das erste Integral unmittelbar bekannt, nämlich

$$(14) \qquad \frac{1}{r_{ab}}\int u\, v\, d\tau = \frac{\alpha S}{\varrho}.$$

Die beiden folgenden sind wieder unter sich gleich (Vertauschung von a mit b und 1 mit 2):

$$\int \frac{u\, v}{r_{a1}} d\tau = \int \frac{u\, v}{r_{b2}} d\tau.$$

Im ersten liefert die Integration nach $d\tau_2$, vgl. (6):

$$\int \psi_a(2)\, \psi_b(2)\, d\tau_2 = \sqrt{S}.$$

Man hat daher

$$\int \frac{u\, v}{r_{a1}} d\tau = \sqrt{S}\int \frac{\psi_a(1)\, \psi_b(1)}{r_{a1}} d\tau_1.$$

Wiederum hebt sich der Nenner r_{a1} beim Übergang zu den elliptischen Koordinaten fort. Benutzen wir (8) und führen die Integration nach w aus so folgt:

$$(15) \qquad 2\sqrt{S}\,\alpha^3 E^3 \int_0^\infty e^{-\varrho \operatorname{Cos} u} \operatorname{Sin} u\, d u \int_0^\pi (\operatorname{Cos} u - \cos v) \sin v\, d v.$$

Das zweite Integral liefert einfach $2 \operatorname{Cos} u$. Führen wir im ersten Integral $\xi = \operatorname{Cos} u$ ein, so können wir statt (15) schreiben:

$$\alpha \sqrt{S}\, \varrho^2 \int_1^\infty \xi e^{-\varrho \xi} d\xi = -\alpha \sqrt{S}\, \varrho^2 \frac{\partial}{\partial \varrho} \frac{e^{-\varrho}}{\varrho}$$

und daher schließlich:

$$\int \frac{u v}{r_{a1}} d\tau = \int \frac{u v}{r_{b2}} d\tau = \alpha \sqrt{S} (1 + \varrho) e^{-\varrho}. \tag{16}$$

4. Es bleiben die beiden Integrale übrig, die r_{12} im Nenner haben. Von ihnen läßt sich das in C vorkommende mit den bisherigen Methoden berechnen, während das in A vorkommende neue mathematische Hilfsmittel nötig macht.

Jenes lautete

$$\int \frac{u^2}{r_{12}} d\tau = \int \psi_a^2(1)\, d\tau_1 \cdot J, \quad J = \int \frac{\psi_b^2(2)\, d\tau_2}{r_{12}}. \tag{17}$$

In J benutzen wir Polarkoordinaten vom Kerne b aus, nämlich den festen bzw. variablen Abstand

$$r_1 = r_{b1}, \; r_2 = r_{b2},$$

und die Winkel Θ, Φ zwischen r_1 und r_2 bzw. um r_1 gezählt. Dann wird

$$d\tau_2 = r_2^2\, dr_2 \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi,$$

und in bekannter Weise, vgl. Zusatz 6, Gl. (1) und (2):

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \dfrac{1}{r_1} \sum \left(\dfrac{r_2}{r_1}\right)^n P_n(\cos\Theta) \cdots r_2 < r_1, \\ \dfrac{1}{r_2} \sum \left(\dfrac{r_1}{r_2}\right)^n P_n(\cos\Theta) \cdots r_2 > r_1. \end{cases}$$

Daraus folgt mit Rucksicht auf (7):

$$J = 4\alpha^3 \left\{ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2\alpha r_2} dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2\alpha r_2} dr_2 \right\},$$

weil bei der Integration nach Θ alle Kugelfunktionen mit Ausnahme von $P_0 = 1$ fortfallen. Von hieraus ergibt sich leicht:

$$J = \frac{1}{r_1}\left(1 - (1 + \alpha r_1) e^{-2\alpha r_1}\right).$$

Nach Definition ist für r_1 ausführlicher zu schreiben r_{b1}. Indem wir in (17) einsetzen und den entstehenden Ausdruck in zwei Teile zerlegen, haben wir

$$\int \frac{u^2}{r_{12}} d\tau = \int \frac{\psi_a^2(1)\, d\tau_1}{r_{b1}} - J_1; \tag{18}$$

$$J_1 = \int \frac{\psi_a^2(1)}{r_{b1}} (1 + \alpha r_{b1}) e^{-2\alpha r_{b1}} d\tau_1.$$

Das erste Integral rechts in (18) wurde bereits in Nr. 2 ausgeführt. Wir haben uns aber noch mit J_1 zu beschäftigen. Hier gehen wir zu den elliptischen Koordinaten zurück, berücksichtigen (2), (3) und (8) und erhalten in den Integrationsvariabeln ξ, η geschrieben:

$$J_1 = \frac{\alpha \varrho^2}{2} \int_1^\infty d\xi\, e^{-2\varrho\xi} \int_{-1}^{+1} d\eta \left\{1 + \frac{\varrho}{2}(\xi - \eta)\right\} (\xi + \eta).$$

Führen wir zuerst die Integration nach η aus, so ergibt sich

$$J_1 = \alpha \varrho^2 \int_1^\infty d\xi\, e^{-2\varrho\xi} \left\{\xi + \frac{\varrho}{2}\xi^2 - \frac{\varrho}{6}\right\},$$

wofür wir auch schreiben können:

$$J_1 = \alpha \varrho^2 \left\{-\frac{\varrho}{6} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \varrho} + \frac{\varrho}{8}\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2}\right\} \int_1^\infty d\xi\, e^{-2\varrho\xi}.$$

Die Ausrechnung ergibt

$$J_1 = \alpha \left\{\frac{3}{8} + \frac{3\varrho}{4} + \frac{\varrho^2}{6}\right\} e^{-2\varrho}. \tag{19}$$

5. Wir können jetzt die Glieder sammeln, aus denen sich C zusammensetzt. Dabei hebt sich das erste Glied rechts in (18) gegen eines der beiden Integrale in (13) und man erhält aus (3. 15), (12), (18) und (19):

$$\begin{aligned} C &= \frac{\alpha}{\varrho} - \frac{\alpha}{\varrho}(1 - (1 + \varrho) e^{-2\varrho}) - J_1 \\ &= \frac{\alpha}{\varrho}\left(1 + \frac{5}{8}\varrho - \frac{3}{4}\varrho^2 - \frac{1}{6}\varrho^3\right) e^{-2\varrho}. \end{aligned} \tag{20}$$

Dieses Resultat rührt von Heitler und London her. Wie man sieht, ist C für große ϱ schwach negativ, für kleine ϱ stark positiv. Die Nullstelle liegt bei $\varrho = 1{,}35$, vgl. die mittlere Kurve in Fig. 47.

6. Es bleibt noch das in A auftretende Integral mit dem Nenner r_{12} auszuwerten:

$$\int \frac{u\,v}{r_{12}}\,d\tau. \tag{21}$$

Hier haben wir von Anfang an elliptische Koordinaten zu benutzen und dementsprechend $1/r_{12}$ nach diesen Koordinaten zu entwickeln.

Wir benutzen die Tatsache, daß $1/r_{12}$ und daher auch

$$\Phi = \frac{1}{(2\pi)^2}\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{2\pi}\frac{E}{r_{12}}\,d w_1\,d w_2 \tag{21a}$$

in den Koordinaten der beiden Punkte 1 und 2 der Potentialgleichung

$$\Delta\,\Phi = 0$$

genugt. Um diese in unseren elliptischen Koordinaten anzuschreiben, bilden wir zunächst nach (4) das Linienelement

$$\begin{aligned} ds^2 &= dx^2 + dy^2 + dz^2 \\ &= E^2(\mathrm{Cos}^2 u - \cos^2 v)(du^2 + dv^2) + E^2\,\mathrm{Sin}^2 u\,\sin^2 v\,dw^2. \end{aligned}$$

In der ublichen Bezeichnung g_{ik} für die Koeffizienten des Linienelementes wird also

$$g_{11} = g_{22} = E^2(\mathrm{Cos}^2 u - \cos^2 v),\quad g_{33} = E^2\,\mathrm{Sin}^2 u\,\sin^2 v, \qquad g_{ik} = 0 \ldots i \neq k. \tag{22}$$

Bekanntlich lautet die in beliebige orthogonale Koordinaten transformierte Gleichung $\Delta\,\Phi = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial u}\sqrt{\frac{g_{22}\,g_{33}}{g_{11}}}\frac{\partial\Phi}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial v}\sqrt{\frac{g_{33}\,g_{11}}{g_{22}}}\frac{\partial\Phi}{\partial v} + \frac{\partial}{\partial w}\sqrt{\frac{g_{11}\,g_{22}}{g_{33}}}\frac{\partial\Phi}{\partial w} = 0. \tag{22a}$$

Hieraus folgt mit Rucksicht auf (22), und zwar für beide Koordinatenpaare u_1, v_1 und u_2, v_2 gültig:

$$\frac{\partial}{\partial u}\left(\mathrm{Sin}\,u\,\sin v\,\frac{\partial\Phi}{\partial u}\right) + \frac{\partial}{\partial v}\left(\mathrm{Sin}\,u\,\sin v\,\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right) = 0.$$

Diese Gleichung läßt sich separieren, d. h. umschreiben in

$$\Phi = \Phi_u\cdot\Phi_v, \tag{23}$$

$$\left\{\begin{aligned} \frac{1}{\mathrm{Sin}\,u}\frac{d}{du}\left(\mathrm{Sin}\,u\,\frac{d\Phi_u}{du}\right) &= \lambda\Phi_u, \\ \frac{1}{\sin v}\frac{d}{dv}\left(\sin v\,\frac{d\Phi_v}{dv}\right) &= -\lambda\Phi_v. \end{aligned}\right. \tag{24}$$

λ ist der Separations-Parameter. Seine Bedeutung ist aus der Theorie der Kugelfunktionen zu entnehmen. Die zweite Gl. (24) stimmt ja mit (I. 3. 16) für $m = 0$ überein. Ihre Lösung ist, da sie (vgl. Fig. 48), fur $\cos v = \pm 1$ stetig sein muß, eine zonale Kugelfunktion:

$$\Phi_v = P_n(\eta), \quad \eta = \cos v \tag{24a}$$

und der Separationsparameter wird

$$\lambda = n(n+1), \quad n = \text{ganze Zahl}. \tag{24b}$$

Dieselbe Form wie die zweite hat aber auch, in $\xi = \operatorname{Cos} u$ geschrieben, die erste Gl. (24). Ihre allgemeine Lösung ist daher

$$\Phi_u = a_n P_n(\xi) + b_n Q_n(\xi), \quad \xi = \operatorname{Cos} u, \tag{25}$$

wo Q_n die in Zusatz 6, Gl. (16), definierte „Kugelfunktion zweiter Art" ist, die fur $\xi = \pm 1$ singulär wird. Letzterer Umstand bedingt eine Fallunterscheidung: Wenn $\xi_1 < \xi_2$, ist die Kern-Verbindungslinie $u_1 = 0$, also der Wert $\xi_1 = 1$, fur das Elektron 1 zugänglich. Dann ist, weil sich Φ_{u1} fur $\xi_1 = 1$ regulär verhalten muß, $b_n = 0$ zu wählen. Wenn umgekehrt $\xi_2 < \xi_1$ ist, so gilt dasselbe fur Φ_{u2}. In beiden Fällen können wir außerdem ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit $a_n = 1$ setzen. Hieraus ergibt sich als Lösung der ersten Gl. (24) der folgende Ansatz:

$$\xi_1 < \xi_2,$$
$$\Phi_{u1} = P_n(\xi_1), \quad \Phi_{u2} = a_n P_n(\xi_2) + b_n Q_n(\xi_2). \tag{25a}$$
$$\xi_2 < \xi_1,$$
$$\Phi_{u2} = P_n(\xi_2), \quad \Phi_{u1} = a_n P_n(\xi_1) + b_n Q_n(\xi_1). \tag{25b}$$

Die Darstellung der gesuchten Größe (21a) setzt sich aus einer Summe von Produkten der Form (23), und zwar in beiden Variablen, zusammen; sie lautet daher:

$$\left\{\begin{aligned} &\xi_1 < \xi_2, \\ &\qquad \Phi = \sum^{(n)} P_n(\eta_1)\, P_n(\eta_2)\, P_n(\xi_1)\, \{a_n P_n(\xi_2) + b_n Q_n(\xi_2)\}. \\ &\xi_2 < \xi_1, \\ &\qquad \Phi = \sum^{(n)} P_n(\eta_1)\, P_n(\eta_2)\, P_n(\xi_2)\, \{a'_n P_n(\xi_1) + b'_n Q_n(\xi_1)\}. \end{aligned}\right. \tag{26}$$

Um die Entwicklungs-Koeffizienten a_n, b_n zu bestimmen, lassen wir den Punkt 1 in den Brennpunkt b rücken. Dann wird mit Rücksicht auf (3)

$$r_{12} = r_{b2} = E(\operatorname{Cos} u_2 - \cos v_2) = E(\xi_2 - \eta_2)$$

und nach (21a)

$$\Phi = \frac{1}{\xi_2 - \eta_2}.$$

In diesem Grenzfalle ist, vgl. auch Fig. 48, $u_1 = v_1 = 0$, $\xi_1 = \eta_1 = 1$, $P_n(\xi_1) = P_n(\eta_1) = 1$, $\xi_2 > \xi_1$. Also wird nach der ersten Zeile von (26):

$$\frac{1}{\xi_2 - \eta_2} = \sum^{(n)} P_n(\eta_2) \{a_n P_n(\xi_2) + b_n Q_n(\xi_2)\}\cdot$$

Der Vergleich mit Zusatz 6, Gl. (16), liefert dann eindeutig:

$$a_n = 0, \quad b_n = n + \tfrac{1}{2}.$$

Eine ganz analoge Schlußweise führt auf die Werte

$$a_n' = 0, \quad b_n' = n + \tfrac{1}{2}\cdot$$

Wir haben mithin definitiv die folgende übersichtliche Darstellung von Φ:

$$(27) \quad \Phi = \sum_0^{\infty}{}^{(n)} (n + \tfrac{1}{2}) P_n(\eta_1) P_n(\eta_2) \begin{Bmatrix} P_n(\xi_1) Q_n(\xi_2) \\ P_n(\xi_2) Q_n(\xi_1) \end{Bmatrix} \cdots \begin{Bmatrix} \xi_1 < \xi_2 \\ \xi_2 < \xi_1 \end{Bmatrix}.$$

Zur Vervollständigung sei bemerkt, daß man die weitergehende Fourier-Darstellung[1])

$$(27\text{a}) \qquad \frac{E}{r_{12}} = \sum_0^{\infty} \Phi_m \cos m w, \quad w = w_1 - w_2$$

ansetzen kann, deren nulltes Glied Φ_0 ersichtlich mit unserem Φ vermöge der Definition (21a) identisch ist.

7. Nunmehr können wir an die Auswertung von (21) gehen. Indem wir die Integrationen nach w_1, w_2 ausführen, schreiben wir statt (21) mit Rücksicht auf (5a) und (8)

$$(28) \quad \text{Const} \iiiint \Phi e^{-\varrho(\xi_1 + \xi_2)} (\xi_1^2 - \eta_1^2)(\xi_2^2 - \eta_2^2)\, d\xi_1\, d\xi_2\, d\eta_1\, d\eta_2.$$

Die Integration nach η_1, η_2 geht von -1 bis $+1$, diejenige nach ξ_1, ξ_2 sondert sich gemäß (27) in zwei Teile, je nachdem $\xi_1 < \xi_2$ oder $\xi_2 < \xi_1$. Da aber der Integrand in ξ_1, ξ_2 symmetrisch ist, können wir die Integration auf den Halbquadranten $\xi_1 < \xi_2$ [obere Zeile in (27)] beschränken, vgl. hierzu Gl. (2. 26a), unter Hinzufugung des Faktors 2. Die Konstante setzt sich zusammen aus den Beträgen: $(2\pi)^2/E$ (Integration nach w_1, w_2 bzw. Definition von Φ), E^6 (von $d\tau_1 \cdot d\tau_2$ herrührend), dem eben genannten Faktor 2 und dem Normierungsfaktor $(\alpha^3/\pi)^2$, von den Gln. (7) herrührend. Dementsprechend wird

$$(28\text{a}) \qquad \text{Const} = 8 E^5 \alpha^6 = \frac{\varrho^5 \alpha}{4}.$$

---

[1]) Vgl. C. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentials, Leipzig 1887, wo S. 341 auch die Koeffizienten Φ_m für $m > 0$ durch Kugelfunktionen dargestellt werden.

Wir führen zunächst die Integration nach η_2 aus. Zu dem Ende schreiben wir, was erlaubt ist,

$$\xi_2^2 - \eta_2^2 = \tfrac{2}{3}\left(P_2(\xi_2) - P_2(\eta_2)\right). \tag{28b}$$

Multiplizieren wir dies mit Φ und integrieren über η_2, so bleibt von der $\sum^{(n)}$ bei dem Faktor $P_2(\xi_2)$ nur das Glied mit $n = 0$, bei $P_2(\eta_2)$ nur das mit $n = 2$ erhalten, während alle übrigen Glieder wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen verschwinden. Man erhält auf diese Weise aus der ersten Zeile von (27)

$$\int_{-1}^{+1} \Phi\,(\xi_2^2 - \eta_2^2)\,d\eta_2 = \tfrac{2}{3}\left(P_2(\xi_2)\,Q_0(\xi_2) - P_2(\eta_1)\,P_2(\xi_1)\,Q_2(\xi_2)\right)$$

und hieraus durch Multiplikation mit $\xi_1^2 - \eta_1^2 = \tfrac{2}{3}\left(P_2(\xi_1) - P_2(\eta_1)\right)$ und Integration nach η_1

$$\tfrac{4}{9}\,P_2(\xi_1)\,\{2\,P_2(\xi_2)\,Q_0(\xi_2) + \tfrac{2}{5}\,Q_2(\xi_2)\}\cdot$$

Somit ergibt sich für den vollständigen Ausdruck (28), vgl. auch (28a):

$$\frac{2\,\alpha\,\varrho^5}{9}\int_1^\infty d\,\xi_2\int_1^{\xi_2} d\,\xi_1\,e^{-\varrho(\xi_1+\xi_2)}\,P_2(\xi_1)\,\{P_2(\xi_2)\,Q_0(\xi_2) + \tfrac{1}{5}\,Q_2(\xi_2)\}\cdot \tag{29}$$

Hier führen wir zunächst die Integration nach ξ_1 aus:

$$\int_1^{\xi_2} d\,\xi_1\,e^{-\varrho\xi_1}\,P_2(\xi_1) = \tfrac{1}{2}\int_1^{\xi_2} d\,\xi_1\,e^{-\varrho\xi_1}\,(3\,\xi_1^2 - 1)$$

$$= \frac{1}{2}\left(3\,\frac{\partial^2}{\partial\,\varrho^2} - 1\right)\frac{e^{-\varrho} - e^{-\varrho\xi_2}}{\varrho}\,.$$

Die Ausrechnung liefert mit der Abkürzung aus Gl. (11):

$$\frac{3}{\varrho^3}\sqrt{S} - \frac{3\,e^{-\varrho\xi_2}}{\varrho^3}\left(1 + \varrho\,\xi_2 + (3\,\xi_2^2 - 1)\frac{\varrho^2}{6}\right)\cdot$$

Einsetzen in (29) gibt, wenn wir nunmehr ξ statt ξ_2 schreiben:

$$\frac{2\,\alpha\,\varrho^2}{3}\left[\sqrt{S}\int_1^\infty d\,\xi\,e^{-\varrho\xi}\,\{\;\} - \int_1^\infty d\,\xi\,e^{-2\varrho\xi}\left(1 - \frac{\varrho^2}{6} + \varrho\,\xi + \frac{\varrho^2}{2}\,\xi^2\right)\{\;\}\right]\cdot \tag{30}$$

Nach der Bedeutung der $\{\}$ in (29) und nach Zusatz 6, Gl. (19) und (19b) haben wir

$$\{\;\} = -\frac{3}{5}\,\xi + \frac{6}{5}\,P_2(\xi)\log\frac{\xi+1}{\xi-1} = \frac{3}{5}\left(-\,\xi + F(\xi)\right),$$

$$F(\xi) = (3\,\xi^2 - 1)\log\frac{\xi+1}{\xi-1}\,.$$

Setzen wir

(31) $$\varphi(\varrho) = \int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi}(-\xi + F(\xi))$$

und entsprechend

(31a) $$\varphi(2\varrho) = \int_1^\infty d\xi\, e^{-2\varrho\xi}(-\xi + F(\xi)),$$

so können wir statt (30) schreiben

(32) $$\frac{2\alpha\varrho^3}{5}\left[\sqrt{S}\,\varphi(\varrho) - \left(1 - \frac{\varrho^2}{6}\right)\varphi(2\varrho) + \frac{\varrho}{2}\frac{\partial\varphi(2\varrho)}{\partial\varrho} - \frac{\varrho^2}{8}\frac{\partial^2\varphi(2\varrho)}{\partial\varrho^2}\right].$$

Wir haben uns also nur noch mit der Auswertung von $\varphi(\varrho)$ zu befassen. Zunächst ist ersichtlich

(32a) $$-\int_1^\infty d\xi\cdot\xi\, e^{-\varrho\xi} = \frac{\partial}{\partial\varrho}\frac{e^{-\varrho}}{\varrho} = -\frac{e^{-\varrho}}{\varrho^2}(1+\varrho).$$

(32b) $$\int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi}F(\xi) = \left(3\frac{\partial^2}{\partial\varrho^2} - 1\right)\int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi}\log\frac{\xi+1}{\xi-1}.$$

Das letzte Integral zerlegen wir in $J_+ - J_-$ und berechnen

$$J_+ = \int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi}\log(\xi+1) = \frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\log 2 + \frac{e^{+\varrho}}{\varrho}\int_{2\varrho}^\infty e^{-y}\frac{dy}{y},$$

$$J_- = \int_1^\infty d\xi\, e^{-\varrho\xi}\log(\xi-1) = -\frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\log\varrho + \frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\int_0^\infty e^{-y}\log y\, dy.$$

Hier ist das Integral in der letzten Zeile rechts die negative Eulersche Konstante $-C = -0{,}57721\ldots$ Das Integral in der vorletzten Zeile rechts führt auf den „Integral-Logarithmus"

(32c) $$Ei(-x) = -\int_x^\infty e^{-y}\frac{dy}{y}$$

und ist gleich $-Ei(-2\varrho)$. Wir haben also

$$J_+ = \frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\log 2 - \frac{e^{+\varrho}}{\varrho}Ei(-2\varrho),$$

$$J_- = -\frac{e^{-\varrho}}{\varrho}(\log\varrho + C) = -\frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\log\varrho\gamma \text{ mit } C = \log\gamma.$$

Mithin

$$J_+ - J_- = \frac{e^{-\varrho}}{\varrho} \log 2\,\varrho\,\gamma - \frac{e^{+\varrho}}{\varrho} E\,i(-2\,\varrho).$$

Mit Rücksicht auf (32a), (32b) wird daher nach (31)

$$\varphi(\varrho) = -\frac{e^{-\varrho}}{\varrho^2}(1+\varrho) + \left(3\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} - 1\right)\left[\frac{e^{-\varrho}}{\varrho}\log 2\,\varrho\,\gamma - \frac{e^{+\varrho}}{\varrho} E\,i(-2\,\varrho)\right].$$

Ausfuhrung der Differentiation liefert

$$\varphi(\varrho) = -\frac{e^{-\varrho}}{\varrho^2}(7+\varrho) + \frac{6}{\varrho^3}\sqrt{S}\log 2\,\varrho\,\gamma - \frac{6}{\varrho^3}\sqrt{S'}\,E\,i(-2\,\varrho). \tag{33}$$

Hier ist in Analogie zu (11) gesetzt

$$\sqrt{S'} = \left(1 - \varrho + \frac{\varrho^2}{3}\right)e^{+\varrho},$$

wobei S' aus S durch Vertauschung von $+\varrho$ mit $-\varrho$ hervorgeht. Ferner benutzen wir vorübergehend die Abkurzungen S_2 und S_2' für diejenigen Ausdrucke, die aus S und S' durch Vertauschung von ϱ mit $2\,\varrho$ hervorgehen.

Der explizite Ausdruck von $\varphi(2\,\varrho)$ lautet dann nach (33)

$$\begin{aligned}\varphi(2\,\varrho) = -\frac{e^{-2\varrho}}{4\,\varrho^2}(7+2\,\varrho) &+ \frac{6}{8\,\varrho^3}\sqrt{S_2}\log 4\,\varrho\,\gamma \\ &- \frac{6}{8\,\varrho^3}\sqrt{S_2'}\,E\,i(-4\,\varrho).\end{aligned} \tag{33a}$$

Man hat nun an diesem Ausdruck die in (32) vorgesehenen Differentiationen auszufuhren und erhält schließlich in Summa fur den vollständigen Ausdruck (32)

$$\begin{aligned}&-\frac{\alpha}{5}\left(-\frac{25}{8} + \frac{23}{4}\varrho + 3\,\varrho^2 + \frac{\varrho^3}{3}\right)e^{-2\varrho} \\ &+\frac{6}{5}\frac{\alpha}{\varrho}\left\{S\log\varrho\,\gamma + S'\,E\,i(-4\,\varrho) - 2\sqrt{S\,S'}\,E\,i(-2\,\varrho)\right\}.\end{aligned} \tag{34}$$

Dieses Resultat verdankt man Y. Sugiura, l. c. S. 625, dessen Rechnung aber etwas anders angelegt ist, als die unsere.

8. Nun können wir die Glieder zusammenfügen, aus denen sich die Austauschwirkung A zusammensetzt. Es sind dieses die Posten (14), (34) und das negativ Doppelte von (16). Im ganzen:

$$\begin{aligned}\frac{A}{\alpha} = \frac{S}{\varrho} &- \left(\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\varrho + \frac{49}{15}\varrho^2 + \frac{11}{15}\varrho^3\right)e^{-2\varrho} \\ &+ \frac{6}{5\,\varrho}\left(S\log\gamma\,\varrho + S'\,E\,i(-4\,\varrho) - 2\sqrt{S\,S'}\,E\,i(-2\,\varrho)\right).\end{aligned} \tag{35}$$

Nach bekannten Entwicklungen[1]) von $Ei(-x)$ ergibt sich für kleine ϱ

$$\frac{A}{\alpha} = \frac{1}{\varrho} - \frac{11}{8} - \frac{1}{8}\varrho + \cdots, \tag{35a}$$

also ein steiler Abfall von sehr hohen positiven bis zu negativen Werten, und für große ϱ eine exponentielle Annäherung an die Null von der negativen Seite her. A ist hiernach bei nicht zu kleinem ϱ negativ, wie im vorigen Paragraphen behauptet wurde. Das Minimum liegt zwischen $\varrho = 1$ und $\varrho = 2$. Dieses Verhalten von A zusammen mit der Darstellung von C in Gl. (20) bestätigt unsere frühere Fig. 47; die dort gemachten Angaben über die Konstanten des Gleichgewichtszustandes ($r_{\min}$, $\varepsilon_{\min}$ usw.) sind an Hand unserer jetzigen Darstellungen für A und C zu kontrollieren.

§ 5

Das Pauli-Prinzip in wellenmechanischer Fassung

Die Unterscheidung zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen bei He und H_2 bezog sich bisher nur auf die Koordinaten der beiden Elektronen. Wir wissen aber, daß zur vollständigen Beschreibung eines Zustandes auch der Spin der Elektronen gehört. Freilich können wir nicht die strenge Diracsche Spintheorie bei unseren Zwei-Elektronen-Systemen durchführen. Aber wir können mit schematischen Spinfunktionen σ rechnen, die bei vorgegebener Spinachse nur zweier Einstellungen fähig sind, gegeben durch die zwei Werte $\pm\frac{1}{2}$ je einer Spinquantenzahl, die wir für das erste oder zweite Elektron mit m_1 bzw. m_2 bezeichnen wollen.

In nullter Näherung, d. h. bei Vernachlässigung jeder Spin-Wechselwirkung, haben wir folgende Kombinationen von Spin-Quantenzahlen und Spin-Eigenfunktionen:

m_1	m_2	m_s	Spin-Eigenfunktionen
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$a = \sigma(\frac{1}{2})\,\sigma(\frac{1}{2})$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$b = \sigma(\frac{1}{2})\,\sigma(-\frac{1}{2})$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$c = \sigma(-\frac{1}{2})\,\sigma(\frac{1}{2})$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$d = \sigma(-\frac{1}{2})\,\sigma(-\frac{1}{2})$

m_s ist die Quanten-Summe $m_1 + m_2$. Die Eigenfunktionen a, b, c, d sind in dieser Näherung als Produkte der Teilfunktionen berechnet, ebenso wie u und v in (2. 5). Von ihnen sind a und d nicht entartet, genau wie früher der Grundzustand des Heliums; dagegen haben b und c dieselbe

[1]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 3. Aufl., S. 2 und 3.

Austausch-Entartung wie die angeregten Zustände des Heliums. Um diese Entartung aufzulösen, haben wir nach Einführung einer Spin-Wechselwirkung eine analoge Störungs-Rechnung zu machen, wie dort. Dabei ergeben sich die beiden Kombinationen, an die sich die Eigenfunktionen erster Näherung stetig anschließen, zu $b \mp c$. Die aus den nicht-entarteten Zuständen a und d sich entwickelnden Eigenfunktionen erster Näherung schließen sich dagegen offenbar stetig an a und d selbst an. Wir haben also drei in den Spins symmetrische Eigenfunktionen und eine unsymmetrische; nämlich, in nullter Näherung geschrieben:

$$a,\ b + c,\ d \quad \text{bzw.} \quad b - c. \tag{1}$$

Die ersteren bilden ein Triplett von Orientierungs-Möglichkeiten, letztere stellt ein Singulett dar. Die Quantensummen m_s sind nach der vorstehenden Tabelle:

$$m_s = +1, 0, -1 \quad \text{bzw.} \quad 0. \tag{2}$$

Die Gesamt-Eigenfunktionen setzen sich in nullter Näherung multiplikativ aus den Eigenfunktionen der Koordinaten und der Spins zusammen. Dabei sind zunächst zweimal vier Kombinationen möglich:

$$\text{Gruppe 1)} \qquad (u + v)\begin{pmatrix} a \\ b + c \\ d \end{pmatrix}, \quad (u - v)\,(b - c),$$

$$\text{Gruppe 2)} \qquad (u + v)\,(b - c), \quad (u - v)\begin{pmatrix} a \\ b + c \\ d \end{pmatrix}.$$

Unsere Einteilung in 1) und 2) ist so getroffen, daß alle Zustände der Gruppe 1) bei Vertauschung der beiden Elektronen ihr Vorzeichen beibehalten (symmetrische Zustände), diejenigen in Gruppe 2) ihr Vorzeichen ändern (antisymmetrische Zustände). Es läßt sich unmittelbar zeigen, daß Inter-Kombinationen zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen verboten sind. Und zwar handelt es sich hier um ein strenges Interkombinations-Verbot, im Gegensatz zu dem in (2. 18) besprochenen, welches nur näherungsweise gilt und nach S. 631 von der Kleinheit der Spin-Wechselwirkung abhängt. Wenn also z. B. ein Zustand der Gr
realisiert wäre, so würde er niemals mit einem Zustande der Gr
kombinieren können.

Die beiden Gruppen schließen sich also gegenseitig aus, ohne c
aus rein theoretischen Gründen entscheiden können, welche
in der Natur vorkommt.

Wir können die Entscheidung aber treffen auf Grund unserer e
schen Kenntnis des Helium-Spektrums, auch wenn wir nichts vom

Prinzip und seiner allgemeinen Bewährung in der Spektroskopie und in der Theorie des periodischen Systems wüßten: Bei der ersten Gruppe wäre das Para-System, das wir den Eigenfunktionen $u + v$ zuordnen mußten, ein Triplett-, das Ortho-System ein Singulett-System. In Wirklichkeit ist es umgekehrt. Die Kombination 1) scheidet also aus; die Kombination 2) ist empirisch allein zulässig.

Dieselbe Entscheidung liefert das H_2-Spektrum. Auch hier sind die in den Koordinaten symmetrischen Eigenfunktionen, z. B. der Grundzustand, vgl. S. 641, erfahrungsgemäß Singulett-Terme, die antisymmetrischen Triplett-Terme. Auch dies führt auf Gruppe 2) als allein zulässigem Symmetrie-Charakter der Eigenfunktionen.

Indem wir diese Befunde weitestgehend verallgemeinern, kommen wir zur wellenmechanischen Fassung des Pauli-Prinzipes: Die Eigenfunktionen eines jeden aus Elektronen aufgebauten Systems haben **antisymmetrischen** Charakter, d. h. sie kehren ihr Vorzeichen um, wenn die samtlichen Bestimmungsstucke eines Elektrons mit denen eines anderen vertauscht werden.

Diese Fassung schließt die ursprungliche elementare Fassung des Pauli-Prinzips ein, welche so lautete (vgl. Bd. I, S. 166): Jeder wohldefinierte Quantenzustand ist nur mit einem Elektron besetzt. In der Tat: Gäbe es zwei Elektronen im gleichen Quantenzustand, so daß die Eigenfunktion des Systems in gleicher Weise von den vier Bestimmungsstucken (den vier Quantenzahlen) beider Elektronen abhinge, so mußte sie bei ihrer Vertauschung ungeandert bleiben; da sie aber gleichzeitig ihr Vorzeichen umkehren soll, muß sie Null sein. Das aber heißt: Nichtexistenz des Zustandes.

In der wellenmechanischen Fassung steckt auch die Aussage, die zur Ergänzung des Pauli-Prinzipes dient: Elektronen sind keine Individuen, sie lassen sich nicht durch Numerierung unterscheiden. In der Tat sahen wir am Beispiel des He oder H_2, daß die Wellengleichung, die ja unsere Wellenfunktion definiert, ungeändert bleibt, wenn wir die Numerierung der Elektronen 1 und 2 umkehren. Dasselbe gilt bei beliebigen Elektronensystemen.

Wir bringen die ungerade Symmetrie bei einem System von N Elektronen in formale Evidenz, wenn wir die Eigenfunktion als Determinante schreiben. q_1 möge die Koordinaten von Ort und Spin für das „erste" Elektron zusammenfassen, q_2 die für das „zweite" usw. Der Zustand des ersten Elektrons sei durch $\psi_1(q_1)$, der des zweiten durch $\psi_2(q_2)$ usw. gegeben, wobei jeder Zustand quantenmäßig festgelegt zu denken ist. Damit dies bei jedem Elektron fur sich möglich ist, muß offenbar von der

Wechselwirkung zwischen den Elektronen abgesehen werden (ein äußeres Feld braucht nicht ausgeschlossen zu werden).

Nun ist aber die Numerierung der Elektronen willkürlich. Statt die Elektronen $1, 2, \ldots, N$ den Quantenzuständen $1, 2, \ldots, N$ zuzuordnen, können wir diesen Zuständen irgendeine Permutation der Folge $1, 2, \ldots, N$ zuordnen. Sämtliche so entstehenden Funktionen haben wir zu einem Linearaggregat zusammenzufassen, das der Paulischen Antisymmetrie-Forderung genügt. Diese erfüllt nun gerade der Determinanten-Ansatz

$$\Psi(q_1, \ldots q_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \ldots, & \psi_N(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \ldots, & \psi_N(q_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(q_N) & \ldots, & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}. \tag{3}$$

In der Tat entstehen ja aus dem Diagonalglied

$$\psi_1(1)\, \psi_2(2) \ldots \psi_N(N),$$

welches unserer ursprunglichen Zuordnung entspricht, alle ubrigen Glieder der Determinante durch Vornahme aller Permutationen an dieser Zuordnung. Der ungerade Charakter von Ψ folgt dann unmittelbar aus dem Vorzeichenwechsel der Determinante bei Vertauschung zweier Horizontalreihen, das Verbot der doppelten Besetzung eines Quantenzustandes aus dem Verschwinden der Determinante bei Gleichheit zweier Vertikalreihen.

Nach dem oben Gesagten gilt die Darstellung (3) nur in nullter Näherung, bei Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Um zu einer ersten Näherung zu gelangen, muß auch hier eine Störungsrechnung einsetzen.

Es sei nochmals betont, daß unsere Auswahl der antisymmetrischen Klasse empirisch bedingt war. Dieselbe Auswahl gilt, wie wir in § 6 und 7 sehen werden, außer für Elektronen auch fur Protonen und Neutronen. Dagegen folgt für α-Teilchen und andere Kerne mit gerader Zahl von Bausteinen, vgl. § 7, die umgekehrte Auswahl, also die der symmetrischen Klasse. Pauli[1]) selbst äußert sich hierzu folgendermaßen: „Es ist zu hoffen, daß eine künftige Theorie der Elementarteilchen auch eine vertiefte Einsicht in das Wesen dieser engeren Auswahl der Natur bringen wird."

Wir wollen noch andeuten, wie sich unsere obigen Betrachtungen über das Zwei-Elektronen-System auf Mehr-Elektronen-Systeme verallgemeinern. Im Falle von 3 Elektronen haben wir statt der Tabelle von S. 655, wenn wir von den Spin-Quantenzahlen nur die Summe $m_s = m_1 + m_2 + m_3$ hinschreiben:

---

[1]) Handb. d. Phys., Bd. XXIV, 2. Aufl., S. 191.

m_s	Spin-Eigenfunktionen
$\frac{3}{2}$	$a = \sigma(\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2})$
$\frac{1}{2}$	$b_1 = \sigma(-\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2}),\ b_2 = \sigma(\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2}),$ $b_3 = \sigma(\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2})$
$-\frac{1}{2}$	$c_1 = \sigma(\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2}),\ c_2 = \sigma(-\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2}),$ $c_3 = \sigma(-\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2})\sigma(\frac{1}{2})$
$-\frac{3}{2}$	$d = \sigma(-\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2})\sigma(-\frac{1}{2}).$

Hieraus bilden wir die symmetrischen Spin-Eigenfunktionen

$$a,\ b_1 + b_2 + b_3,\quad c_1 + c_2 + c_3,\ d;$$

mit einer in den drei Lagen-Koordinaten antisymmetrischen Eigenfunktion multipliziert geben sie einen dem Pauli-Prinzip genügenden Quartett-Term. Die übrig bleibenden Spinfunktionen lassen sich zu zwei Dublett-Termen kombinieren. Allgemein wächst die Höhe und Anzahl der Multiplizitäten mit der Elektronenzahl im periodischen System bis zu einem Maximum, um dann wieder (am Ende einer Schale, wo die fehlenden statt den vorhandenen Elektronen abzuzählen sind) abzunehmen. Wir verweisen auf das Schema in Bd. 1, S. 467, und wegen des vollständigen Beweises der vorstehenden Angaben auf einen Artikel von F. Hund[1]).

Zum Helium-Spektrum zurückkehrend, wollen wir noch ein Wort sagen über Größe und Intervall-Verhältnisse der Ortho-He-Tripletts.

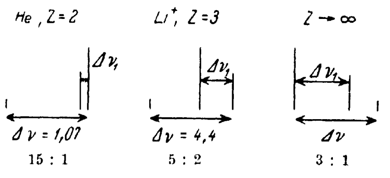


Fig. 49.
Triplettaufspaltungen für He, Li+ und sehr große Kernladung. Die Gewichte der Niveaus verhalten sich wie 5:3:1, das Intensitätsverhältnis kann für die stark verzerrten Tripletts des He und Li+ möglicherweise davon abweichen.

Die folgenden Figuren sind der Heisenbergschen Arbeit entnommen. Die Rechnungen, die zu ihnen führten, wurden seitdem mehrfach verschärft, zuletzt von Araki[2]). Alle drei Figuren stellen den Term $2p$ dar, mit den drei Untertermen p_2, p_1, p_0 und den relativen Quantengewichten $5:3:1$ (Bd. I, S. 566). Betrachten wir zunächst den Grenzfall $Z \to \infty$. Hier haben wir die regelrechte Termfolge von p_2, p_1, p_0 und

[1]) Handb. d. Phys., Bd. XXIV, 2. Aufl., insbesondere wegen des Quartett-Systems auf S. 589/590.

[2]) G. Araki, Proc. Phys. Math. Soc. of Japan 19, 128 (1937).

das normale Intervall-Verhältnis 2 : 1 (Bd. I, S. 587); der Term p_2 mit dem größten Gewicht 5 ist am niedrigsten. Für Li^+ haben wir eine „partiell-verkehrte“ Folge (Bd. I, S. 488); das „stärkste“ Niveau p_2 liegt in der Mitte. Bei He ist die Folge gegenuber der normalen durchweg „verkehrt“; dieses in seinen Intervall-Verhältnissen stark entartete Triplett wurde bekanntlich früher experimentell als Dublett angesehen. Die unter den Figuren vermerkten $\Delta\,\nu$ bedeuten cm^{-1} und sind Beobachtungswerte. Die letzte Zeile unter der Figur bedeutet das Intervall-Verhältnis $\Delta\,\nu : \Delta\,\nu_1$; die Angabe bei He ist der Rechnung von Araki entnommen; sie stimmt mit experimentellen Werten von Hansen und Houston überein.

§ 6

Ortho- und Para-Wasserstoff

Um die im folgenden zu besprechenden Erfahrungen zu verstehen, müssen wir nicht nur dem Elektron, sondern auch dem Proton einen Spin ½ zuschreiben und mussen das Pauli-Prinzip nicht nur auf die Elektronen, sondern auch auf die beiden Protonen der H_2-Molekel anwenden. Wir verlangen also nach S. 657: Die Eigenfunktionen der H_2-Molekel sollen antisymmetrisch sein nicht nur in den Koordinaten und Spin-Variabeln der Elektronen, sondern auch in denjenigen der Protronen.

Als Lagenkoordinaten des Systems der beiden Protonen werden wir benutzen

$$r_{ab},\ \vartheta,\ \varphi. \tag{1}$$

r_{ab} ist wie fruher der Abstand der beiden Protonen a und b, ϑ und φ seien die Polar-Koordinaten ihrer Verbindungslinie auf einer etwa um den Punkt a gelegten Einheitskugel. Bei Vertauschung von a und b wird nun $r_{b\,a} = r_{ab}$; dagegen geht ϑ uber in $\pi - \vartheta$, φ in $\varphi \pm \pi$. Man kontrolliert dies an den Koordinaten-Differenzen

$$\left\{\begin{aligned} x_b - x_a &= r_{ab} \sin\vartheta \cos\varphi, \\ y_b - y_a &= r_{ab} \sin\vartheta \sin\varphi, \\ z_b - z_a &= r_{ab} \cos\vartheta. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Hier kehren die linken Seiten ihr Vorzeichen um bei Vertauschung von a und b, ebenso auf der rechten Seite nach dem eben Gesagten je ein Faktor, nämlich $\cos\varphi$, $\sin\varphi$ und $\cos\vartheta$, während die übrigen Faktoren, nämlich r_{ab} und $\sin\vartheta$, ihr Vorzeichen beibehalten.

Wir betrachten zunächst den Rotationsterm des als starr gedachten Protonen-Paares, sehen also von dem Vibrationsterm (II. 11. 4) und dem

Elektronenterm (S. 157) ab. Der Rotationsterm ist wie bei allen zweiatomigen Molekeln gegeben durch (II. 11. 4)

$$\psi_{\text{Rot}} = P_j^m (\cos \vartheta)\, e^{i m \varphi}. \tag{3}$$

Vermöge der Darstellung (I. 3. 16b), die wir in der Form

$$P_j^m = \sin^m \vartheta \frac{d^{j+m} (\cos^2 \vartheta - 1)^j}{d^{j+m} \cos \vartheta}$$

schreiben können, nimmt bei dem Übergange

$$\vartheta \to \pi - \vartheta, \quad \varphi \to \varphi \pm \pi$$

P_j^m den Faktor $(-1)^{j+m}$ auf, also (3) den Faktor

$$(-1)^{j+2m} = (-1)^j. \tag{4}$$

Der Rotationsterm (3) ist also antisymmetrisch in den beiden Kernen bei ungeradem j, symmetrisch bei geradem j.

Andrerseits hängt der Vibrationsterm nur von r_{ab} ab und ist daher stets symmetrisch. Dasselbe gilt von dem Elektronenterm im Grundzustande, welcher nach (3. 3), (3. 5) und (3. 7) dargestellt wird durch

$$\psi_{\text{El}} = N_+ \big(\psi_a(1)\, \psi_b(2) + \psi_b(1)\, \psi_a(2)\big) \tag{5}$$

und daher bei Vertauschung nicht nur der Elektronen 1, 2, sondern auch der Protonen a, b ungeändert bleibt.

Die Gesamt-Eigenfunktion

$$\Psi = \psi_{\text{Rot}}\, \psi_{\text{Vibr}}\, \psi_{\text{El}} \tag{6}$$

ist hiernach in den Lagen-Koordinaten (1) der Protonen

$$\begin{cases} \text{symmetrisch bei geradem } j, \\ \text{antisymmetrisch bei ungeradem } j. \end{cases} \tag{7}$$

Nach dem Pauli-Prinzip muß sie in den vollständigen Protonen-Koordinaten, d. h. mit Einschluß des Protonen-Spins allemal antisymmetrisch sein. Wir haben daher die vorstehende Tabelle wie folgt zu ergänzen:

(8)

j	Spin-Lage	S = Spin-Summe	$2S+1$ = Gewicht	Name
Gerade	↑ ↓	0	1	Para-W.
Ungerade	↑ ↑	1	3	Ortho-W.

S ist die (in Teilen von h gerechnete) Spin-Summe $\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}$; das „Gewicht" $2S+1$ ist identisch mit der Anzahl der Einstell-Möglichkeiten in einem hinzugedachten Magnetfelde und bestimmt daher die Term-Multiplizität.

Die Benennung Para und Ortho ist der beim Helium-Atom nachgebildet, mit dem Unterschiede, daß sie sich jetzt auf den Protonen-Spin, dort auf den Elektronen-Spin bezieht. Außerdem beachte man folgendes: Bei der H_2-Molekel interessiert man sich aus chemischen und thermodynamischen Gründen (s. unten) hauptsächlich für den Grundzustand und wendet die Bezeichnung Ortho und Para speziell auf diesen an, wie auch wir es im vorstehenden taten. Beim He-Atom dagegen ist der Grundzustand, wie wir wissen, nur im Para-System realisiert und im Ortho-System verboten; dort tritt also die Unterscheidung zwischen beiden Systemen erst bei den angeregten Zuständen in Kraft.

Wir betrachten zunächst ein Gas von H_2-Molekeln im Elektronen-Grundzustande und bei Zimmer-Temperatur. Diese reicht zwar aus zur Anregung von Rotations-Zuständen mit $j > 0$, aber nicht zur Anregung von höheren Elektronen-Zuständen. Die Rotationszustände verteilen sich auf die verschiedenen j-Werte nach Maßgabe des Boltzmann-Faktors, vgl. Bd. I, S. 627, so zwar, daß auf die Orthozustände (j ungerade) dreimal soviel Molekeln kommen als auf die Parazustände, entsprechend dem Verhältnis der Spin-Gewichte 3 : 1. (Von den Rotations-Gewichten $2j + 1$, die wir uns mit dem Boltzmann-Faktor vereinigt denken können, brauchen wir hier nicht zu sprechen.)

Nun sind Übergänge zwischen Ortho und Para verboten, gerade so wie beim He-Atom, vgl. S. 630, weil die betreffenden Matrix-Elemente verschwinden. Ändern wir also die Temperatur ab, so können sich die beiden Bestandteile nicht ins thermodynamische Gleichgewicht setzen. Zwar verschiebt sich innerhalb des Ortho-Systems bei abnehmender Temperatur das Maximum der Besetzungszahl von höheren nach kleineren j-Werten, und ebenso beim Para-System. Aber die Gesamtzahl der Ortho-Molekeln bleibt erhalten, und ebenso die der Para-Molekeln. Dagegen würden bei vollem thermodynamischen Gleichgewicht fur $T \to 0$ alle Molekeln in den Zustand $j = 0$ wandern, der zum Para-System gehört.

Es ist das Verdienst von Dennison[1]), auf diesem Wege erstmalig das Verhalten der spezifischen Rotationswärme des H_2-Gases bei tiefen Temperaturen aufgeklärt zu haben. Indem man dieses Verhalten (vgl. wieder Bd. I, S. 627) nach den thermodynamischen Regeln für ein einheitliches Gas berechnete, kam man zu unlöslichen Widersprüchen mit der Erfahrung. Erst die Dennisonsche Berechnung, die mit einem Gasgemisch zweier im Verhältnis 3 : 1 stehender Bestandteile operierte, konnte die vorhandenen Beobachtungen erklären.

---

[1]) D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London **115**, 483 (1927).

Es ist lehrreich zu sehen, wie hier der Protonen-Spin, das Pauli-Prinzip und das Interkombinations-Verbot zwischen Ortho- und Para-Zuständen in makroskopischen Beobachtungen zur Geltung kommen. Das entsprechende gilt von dem inzwischen entdeckten schweren Wasserstoff, dem sog. Deuterium.

Wir erwähnen noch eine andere Folgerung aus dem Interkombinations-Verbot. Sie betrifft die reinen Rotationsbanden der H_2-Molekel, sowie die Rotations-Schwingungsbanden. Allgemein gilt für solche Banden, als Ausfluß der Eigenschaften der Kugelfunktionen, die Auswahlregel (II. 11. 16), welche nur die Kombination eines geraden mit einem ungeraden j gestattet. Diese ist aber bei der H_2-Molekel im Grundzustande verboten. Rotations- oder Rotations-Schwingungsbanden können also im H_2-Spektrum als Dipol-Strahlung nicht auftreten.

Wir gehen noch kurz auf die angeregten Terme der H_2-Molekel ein, aus deren Kombinationen (untereinander oder mit dem Grundterm) das Viellinien-Spektrum entsteht. Auch diese nennen wir Ortho oder Para, je nachdem die Eigenfunktion Ψ aus Gl. (6) in den Lagen-Koordinaten der beiden Protonen antisymmetrisch oder symmetrisch ist. Auch in diesem erweiterten Sinne sind Ortho- und Paraterme nicht interkombinationsfähig. Die entstehenden Bandenlinien entstehen also entweder aus zwei Ortho- oder aus zwei Paratermen und können daher selbst entweder als Ortho- oder Para-Linien bezeichnet werden.

Denken wir uns (6) fur zwei miteinander kombinierende Terme hingeschrieben, so haben nach dem eben Gesagten die Ψ gleichen Symmetrie-Charakter, dagegen die ψ_{Rot} entgegengesetzten (es handelt sich immer um die Symmetrie in den Lagen-Koordinaten der Protonen!), wegen der Auswahlregel $j \to j \pm 1$. Da wir von den Faktoren ψ_{Vibr} absehen können, die (als stets gerade Funktionen der Kern-Koordinaten) fur die Symmetrie belanglos sind, mussen wir schließen, daß die Elektronen-Terme ψ_{El} bei zwei kombinierenden Zuständen entgegengesetzten Symmetrie-Charakter haben. Wir kennen ja außer dem Grundzustande (5), der in den Protonen a, b symmetrisch ist, den zugehörigen antisymmetrischen Term, in Fig. 47 dargestellt durch die obere Kurve ε_-. Von solchen Termen gibt es im System der angeregten Zustände eine unbegrenzte Schar, ebenso wie von den symmetrischen Termen. Unser Schluß besagt also, daß immer nur ein Elektronen-Term aus der einen mit einem aus der anderen Schar kombinieren könne. Indem wir z. B. bei den reinen Rotationsbanden definitionsgemäß verlangten, daß sich die Molekel sowohl vor wie nach dem Rotationssprunge im Elektronen-Grundzustande befinden sollte, kamen wir zu dem obigen Ergebnis der Unmöglichkeit dieser Rotationsbanden.

Schließlich betrachten wir nicht den einzelnen Übergang, sondern die unendliche Folge von Übergängen, welche eine bestimmte Rotationsbande erzeugen (genauer gesagt einen bestimmten Zweig einer solchen, vgl. die schematische Figur aus Bd. I, S. 616). Innerhalb dieser ganzen Folge ist der Elektronen-Übergang derselbe, ebenso der Übergang im Vibrations-Zustande, aber der Übergang im Rotationsterm wechselt von Bandenlinie zu Bandenlinie: Auf einen Rotations-Übergang j gerade $\rightarrow j$ ungerade folgt als nächste Bandenlinie ein Übergang j ungerade $\rightarrow j$ gerade.

Wenn der erste dieser Übergänge einer Ortho-Linie entspricht, gehört der zweite zu einer Para-Linie, da ja Elektronen-Term und Vibrationsterm sowohl im Anfangs- wie im Endzustande bei beiden Übergängen die gleichen sind. Es gibt aber dreimal soviel Ortho-Molekeln wie Para-Molekeln (im angeregten Zustand ebenso wie im Grundzustande).

Wir erwarten daher einen Intensitätswechsel im Verhältnis 3:1 zwischen aufeinanderfolgenden Bandenlinien. Dies wird durch die spektroskopische Erfahrung in vollem Maße bestätigt. Wir werden im nächsten Paragraphen sehen, daß ein entsprechender Intensitätswechsel allgemein bei Molekeln aus zwei gleichen Atomen auftritt, und werden hieraus wichtigste Schlüsse auf die Kern-Konstitution ziehen. Hier sei nur noch bemerkt, daß der Boltzmann-Faktor (einschließlich des Gewichtsfaktors $2j+1$) zwar ein allmähliches Anwachsen und Wiederabklingen der Linien-Intensität innerhalb einer Rotationsbande verursacht, aber das Intensitäts-Verhältnis 3:1 zweier aufeinanderfolgender Bandenlinien nicht merklich fälscht.

§ 7

Kernbaufragen. Bose- und Fermi-Statistik

Ursprunglich dachte man die Kerne aufgebaut aus Protonen und Elektronen, vgl. z. B. Bd. I dieses Buches (1931), S. 178. Unmittelbar nach der Entdeckung des Neutrons (Chadwick, 1932) machte Heisenberg[1]) den Gegenvorschlag, die Kerne aufzubauen aus Protonen und Neutronen. Dieser Vorschlag erwies sich als grundlegend für die ganze weitere Entwicklung der Kernphysik. Mit Z als Ordnungszahl, A als Atomzahl = ganzzahlig abgerundetem Atomgewicht wird die Protonenzahl jedes Kernes gleich Z, die Neutronenzahl gleich $A - Z$. Der Vorschlag Heisenbergs ging aber weiter dahin, dem Neutron ebenso wie dem Proton den Spin $\frac{1}{2}$ zuzuschreiben und auch jedes Neutronen-Aggregat dem Pauli-Prinzip

[1]) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **77**, 1 (1932).

zu unterwerfen. Der Neutronenspin ½ schließt alle Versuche aus, das Neutron zu erklären durch eine Verbindung von Proton und Elektron; vielmehr muß es als wirkliches Elementarteilchen angesehen werden.

Neben dem mechanischen muß man dem Neutron auch ein magnetisches Moment zuschreiben. Dazu zwingt die Entdeckung des schweren H-Kernes, des sog. Deuterons (Urey, 1932). Dieses hat, als Verbindung eines Protons mit einem Neutron, den Spin 1 und ein vom Proton verschiedenes magnetisches Moment. Wir haben also im Neutron Magnetismus ohne Ladung, ganz im Gegensatz zu unseren auf Ampère zurückgehenden Vorstellungen uber die Natur des Magnetismus!

Nach dem Postulat des Pauli-Prinzips muß die Eigenfunktion eines aus Protonen und Neutronen aufgebauten Kerns antisymmetrisch sein, in den Lagen- und Spin-Koordinaten aller Neutronen so gut wie aller Protonen. Dasselbe gilt fur ein aus zwei identischen Kernen a und b bestehendes System. Z sei wie vorher die Protonenzahl, $N = A - Z$ die Neutronenzahl jedes der beiden Kerne. Vertauschen wir nun ein Neutron von b mit einem Neutron von a, so ändert sich die Eigenfunktion unseres Systems um -1. Ebenso bei der Vertauschung eines Protons von b mit einem Proton von a. Vertauschen wir alle N Neutronen und alle Z Protonen, also den ganzen Kern b mit dem ganzen Kern a, so ändert sich die Eigenfunktion im ganzen um

$$(-1)^{N+Z} = (-1)^A = \begin{cases} +1 \cdots A \text{ gerade,} \\ -1 \cdots A \text{ ungerade.} \end{cases} \tag{1}$$

In Abhangigkeit von den beiden Kernen, nicht von ihren Elementarteilchen betrachtet, verhält sich also die Eigenfunktion unseres Systems symmetrisch oder antisymmetrisch, je nachdem die Atomzahl A gerade oder ungerade ist. Dasselbe gilt von einem Aggregat beliebig vieler identischer Kerne $a, b, c, \ldots$

Wenn wir also mit solchen Kernen eine Statistik aufmachen, so wie mit den Elektronen eines Metalls, so verhalten sich Kerne von geradem A ganz anders wie Kerne von ungeradem A. Letztere genugen dem Pauli-Prinzip, fur erstere gilt das Pauli-Prinzip nicht, sondern statt dessen die Symmetrie-Forderung.

Die symmetrische Statistik wurde zuerst von S. N. Bose für Lichtquanten durchgefuhrt und von Einstein auf Gasmoleküle ausgedehnt. Wir nennen sie Bose-Statistik. Die antisymmetrische Statistik wurde etwa gleichzeitig von Fermi und Dirac untersucht. Sie heißt Fermi-Statistik. Wir konstatieren also: Die Kerne mit gerader Atomzahl befolgen die Bose-Statistik, die mit ungerader Atomzahl die Fermi-Statistik.

In diesem allgemeinen Gesetz ist natürlich als äußerster Spezialfall für $A = 1$ die Gültigkeit der Fermi-Statistik beim Proton oder Neutron enthalten, wovon wir ja bei unseren Betrachtungen ausgingen. Dagegen folgt für das Deuteron ($A = 2$) und für den He-Kern ($A = 4$) die Bose-Statistik. Wir wollen als besonders interessant den Fall des Stickstoffs betrachten, an dem sich die ganze Fragestellung entwickelt hat. Hier ist $A = 14$, wir haben nach der Heisenbergschen Vorstellung 7 Protonen und 7 Neutronen. Also gilt die Bose-Statistik. Dagegen hätten wir nach der älteren Vorstellung im Stickstoff-Kern 14 Protonen und 7 Elektronen anzunehmen, damit die Ordnungszahl 7 und die Atomzahl 14 richtig herauskommen. Unsere obige Betrachtung mit den beiden gleichen Kernen a und b können wir natürlich auch auf das Protonen-Elektronen-Aggregat anwenden, da ja auch in diesem Falle die Elementarteilchen dem Pauli-Prinzip genügen. Es ergibt sich dann aber bei der vollständigen Vertauschung beider Teilchenarten unter sich

$$(-1)^{14+7} = (-1)^{21} = -1,$$

also Fermi-Statistik. Dies widerspricht, wie wir sehen werden, den Erfahrungen an den Stickstoff-Banden.

Zuvor wollen wir eine Folgerung uber den Gesamtspin des Kerns ziehen, die unmittelbar aus dem Aufbau des Kerns gemäß der Heisenbergschen Grundvorstellung fließt. Wir nennen den Gesamtspin S. Er setzt sich zusammen aus den elementaren Spins $\pm \frac{1}{2}$ der Neutronen und Protonen:

$$S = \sum_{1}^{A} (\pm \tfrac{1}{2}). \tag{2}$$

Hieraus folgt unmittelbar

$$S = \begin{cases} \text{ganzzahlig} \ldots A \text{ gerade,} \\ \text{halbzahlig} \ldots A \text{ ungerade.} \end{cases} \tag{3}$$

Es wechseln also im periodischen System halb- und ganzzahlige Kern-Spins ab. Diese Regel bestätigt sich ausnahmslos. Darüber hinaus liefert die Erfahrung, ebenfalls ausnahmslos, daß für A-Werte von der Form $4n$ der Gesamtspin S gleich Null ist, also eine volle Kompensation der Elementarspins stattfindet. Dasselbe gilt fur A-Werte von der Form $4n + 2$, wenn Z und N beide gerade sind. Dagegen ist $S = 1$ bei

$$A = 2 \text{ Deuteron}, \quad A = 14 \text{ Stickstoff},$$

wo Z und N beide ungerade sind. Bei den ungeraden A-Werten sind vorherrschend $S = \frac{1}{2}$ und $S = \frac{3}{2}$; es kommen aber auch höhere Werte vor, z. B. $S = \frac{9}{2}$ bei Wismut (Back und Goudsmit, Zeeman-Aufspaltungen

Von hieraus gelangen wir unmittelbar zur allgemeinen Regel des Intensitätswechsels bei Bandenlinien, als Verallgemeinerung des Intensitätswechsels 3 : 1 bei Ortho- und Para-Wasserstoff, vgl. S. 664.

In einem Magnetfelde kann sich der Kernspin S auf $2S+1$ Arten einstellen; seine Komponenten nach der Richtung des Magnetfeldes können nämlich sein:

bei ganzzahligem S

$$S,\ S-1,\ldots\ 1,\ 0,\ -1,\ldots\ -S+1,\ -S,$$

bei halbzahligem S

$$S,\ S-1,\ldots\ \tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2},\ldots\ -S+1,\ -S.$$

Es gibt also bei zwei zu einer Molekel vereinigten Kernen vom Spin S im ganzen $(2S+1)^2$ Kombinationen von Einstellungs-Möglichkeiten. Wir denken uns diese als quadratisches Schema aufgeschrieben, indem wir in jedes Feld eine Kombination der beiden Spin-Eigenfunktionen $\sigma(i)$ ($S \geqq i \geqq -S$, erster Kern) und $\sigma(k)$ ($S \geqq k \geqq -S$, zweiter Kern) setzen. i und k sind zugleich mit S ganz- oder halbzahlig. Dabei möge, vgl. Fig. 50, i beispielsweise von Kolonne zu Kolonne, k von Zeile zu Zeile je um eine Einheit wachsen. Unser Schema enthält in der Diagonalen die symmetrischen Kombinationen $\sigma(i)\,\sigma(i)$, an zwei zum Mittelpunkt spiegelbildlich gelegenen Stellen dagegen die unter sich verschiedenen Kombinationen $\sigma(i)\,\sigma(k)$ und $\sigma(k)\,\sigma(i)$. Wir symmetrisiern bzw. antisymmetrisieren diese, indem wir bilden

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} \sigma(i)\,\sigma(k) + \sigma(k)\,\sigma(i) \\ \text{bzw.} \\ \sigma(i)\,\sigma(k) - \sigma(k)\,\sigma(i). \end{array}\right.$$

Fig. 50. Schema der Spin-Einstellungen zweier Kerne vom (ganz- oder halbzahligen) Spin S. Die Kreuze $\times$ gehören zu den von Hause aus symmetrischen Lagen der beiden Kern-Spins, die zur Diagonale spiegelbildlichen Paare von Kreisen $\bigcirc$ zu solchen Lagen, die zu symmetrischen und antisymmetrischen Spin-Eigenfunktionen zusammengefaßt werden.

Von solchen Kombinationen gibt es je

$$(5)\qquad \tfrac{1}{2}\{(2S+1)^2 - (2S+1)\} = S\,(2S+1),$$

nämlich ebenso viele als es in unserem Schema Felder auf der einen Seite der Diagonalen gibt. Diese Zahl (5) ist zugleich die Gesamtzahl der antisymmetrischen Kombinationen. Die Gesamtzahl der symmetrischen ergibt sich, wenn wir zu (5) die Zahl $2S+1$ der Diagonalglieder hinzufügen, also

$$(6)\qquad (S+1)\,(2S+1).$$

Infolgedessen haben wir als Verhältnis der symmetrischen zu den antisymmetrischen Kombinationen

$$\frac{S+1}{S}. \tag{7}$$

Diese Abzählung, auf den Fall $S = \frac{1}{2}$ spezialisiert, ist nichts anderes als die schon S. 656 durchgeführte Betrachtung, welche wir dort zunächst auf das He-Atom anwandten und S. 661 auf die H_2-Molekel übertrugen. Unseren jetzigen Diagonalgliedern entsprachen dort die Spin-Eigenfunktionen a und d, unseren jetzigen Nicht-Diagonalgliedern die b und c, den Kombinationen (4) die dortigen $b + c$ und $b - c$ und man berechnet aus unserer jetzigen Formel (7) fur $S = \frac{1}{2}$ das dortige Verhältnis 3 : 1 zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen.

Ebenso wie im H_2-Spektrum liefert nun der Ausdruck (7) allgemein das Intensitäts-Verhältnis aufeinanderfolgender Linien in einer Rotationsbande, sowohl bei Fermi- wie bei Bose-Statistik.

Für $S = 0$ hat man nach (7) das Intensitäts-Verhältnis 1 : 0, welches besagt, daß jede zweite Linie der Bande ausfällt. Ein Beispiel hierfür liefern die He_2-Banden, von denen in Bd. I, S. 631, die Rede war. Dasselbe gilt von den gewöhnlichen Sauerstoff-Banden $O_{16}O_{16}$, entsprechend der obigen Regel, daß alle Kerne mit durch 4 teilbarem A den Kernspin $S = 0$ haben. Es gilt aber nicht von den Banden $O_{16}O_{18}$ oder $O_{16}O_{17}$, weil auf diese wegen Ungleichheit der beiden Kerne unsere Symmetrie-Betrachtungen keine Anwendung finden. In der Tat haben die Linien dieser Banden den halben Abstand wie die Linien der $O_{16}O_{16}$-Banden und keinen Intensitäts-Wechsel. Das letztere gilt auch von den Banden $C_{12}C_{13}$ und $N_{14}N_{15}$.

Fur sehr große S ergibt (7) das Verhältnis 1 : 1, also ebenfalls keinen Intensitäts-Wechsel.

Bei den Stickstoff-Banden $N_{14}N_{14}$ ist der Intensitäts-Wechsel ausgeprägt im Verhältnis 2 : 1. Daraus folgt nach (7) der schon genannte Spin $S = 1$. Besonders aufschlußreich sind die Rotationsbanden im Raman-Spektrum des Stickstoffs, welche Rasetti (vgl. das Zitat auf S. 377) in mustergültiger Weise aufgenommen hat. Der Schluß auf Bose-Statistik folgt aus gewissen Feinheiten der Rasettischen Aufnahmen (Anordnung der starken und schwachen Bandenlinien in der Umgebung der eingestrahlten Linie) und zwar unabhängig von jeder Aufbautheorie des Kernes. Dies wurde zuerst von Heitler und Herzberg[1]) erkannt, an welche Heisenberg bei der Aufstellung seines Protonen-Neutronen-Modells anknüpfte.

---

[1]) W. Heitler und G. Herzberg, Naturwiss. **17**, 673 (1929).

Auf den hier geschilderten Grundlagen ist in den letzten Jahren das große Gebäude der Kernphysik errichtet worden. Wir müssen vor dessen Pforten umkehren und uns wieder den einfacheren Fragen der atomaren Wellenmechanik zuwenden.

§ 8

Streuung gleichartiger Teilchen

Es handle sich um die Streuung eines α-Teilchens an einem α-Teilchen oder eines Protons an einem Proton. Im ersten Falle ist die Wellenfunktion dieses Zwei-Partikel-Problems symmetrisch in den Koordinaten[1]) der beiden Partikeln (Bose-Statistik, Spin Null), im zweiten Falle antisymmetrisch (Fermi-Statistik, Spin $^1/_2$). In beiden Fällen laßt sich das Zwei-Partikel-Problem durch Abspaltung der Schwerpunkts-Bewegung auf ein exakt integrierbares Ein-Partikel-Problem (Wasserstoff-Problem) in den Relativ-Koordinaten reduzieren.

Wir deuten die Lagen-Koordinaten der gestreuten und streuenden Partikel durch $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$, die Koordinaten der relativen Lage durch $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$ an. Die Wellenfunktion der Relativ-Bewegung setzen wir, vorbehaltlich der genaueren Definition der darin vorkommenden Konstanten $\vec{k}$ und n, in der Form von (VII. 2. 4) an

$$\psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} L_n(\varrho), \quad \varrho = i\{k r - (\vec{k}\mathfrak{r})\}. \tag{1}$$

Bei Vertauschung der beiden Partikeln geht uber

$$\mathfrak{r} \to -\mathfrak{r}, \quad r \to r, \quad \varrho \to \sigma = i\{k r + (\vec{k}\mathfrak{r})\}. \tag{2}$$

Infolgedessen lautet die permutierte Eigenfunktion

$$\psi(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1) = e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})} L_n(\sigma). \tag{3}$$

Aus (1) und (3) bilden wir die symmetrische und antisymmetrische Kombination

$$\Psi = \psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \pm \psi(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1). \tag{4}$$

Wegen der Schwerpunkts-Bewegung hätten wir hier noch, um die vollständige Wellenfunktion des Zwei-Partikel-Problems hinzuschreiben, den Faktor χ von S. 95 hinzuzufugen, der von den Schwerpunkts-Koordinaten abhängt. Da dieser Faktor aber ungeändert bleibt bei Vertauschung der Partikeln 1 und 2 und da außerdem sein absoluter Betrag

[1]) Bei α-Teilchen handelt es sich um die Lagen-Koordinaten, bei Protonen und Elektronen um Lagen- und Spin-Koordinaten.

konstant ist, vgl. S. 97, so ist er für die folgenden Intensitäts-Rechnungen belanglos und durfte daher schon in (4) unterdrückt werden.

Beim Streuproblem interessieren wir uns nur für den asymptotischen Ausdruck der Wellenfunktion Ψ. Er folgt aus (II. 9. 25a) und lautet:

$$\Psi = e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})} \frac{(-\varrho)^n}{\Gamma(1+n)} \pm e^{-i(\vec{k}\mathfrak{r})} \frac{(-\sigma)^n}{\Gamma(1+n)} - \frac{n}{\Gamma(1-n)} (\varrho^{-n-1} \pm \sigma^{-n-1})\, e^{ikr}. \tag{5}$$

Der Faktor $\exp\{i k r\}$ in der zweiten Zeile kennzeichnet diese als Darstellung der Streuwelle, die erste Zeile mit den Faktoren $\exp\{\pm i(k\mathfrak{r})\}$ beschreibt die Bewegung vor dem Stoß (einfallende Welle). Wir bilden das Verhältnis der gestreuten zur einfallenden Intensität. Dabei berücksichtigen wir bei der einfallenden Welle nur den ersten der beiden, bei der gestreuten Welle hingegen beide Summanden, entsprechend dem Umstand, daß zur einfallenden Intensität nur das eine der beiden Teilchen, das stoßende, beiträgt, hingegen zur gestreuten Intensität beide, stoßendes und gestoßenes.

$$\frac{J_{\text{Streu}}}{J_{\text{Einf}}} = \left|\frac{\Gamma(1+n)}{\Gamma(1-n)}\right|^2 |n|^2 \,|(-\varrho)^n|^{-2}\, |\varrho^{-n-1} \pm \sigma^{-n-1}|^2 r^2 d\Omega. \tag{6}$$

$d\Omega$ bezeichnet den Raumwinkel, auf den sich die Messung der gestreuten Teilchen bezieht, $r^2 d\Omega$ also die Fläche, in welche die Teilchen gestreut werden; die einfallende Welle ist so normiert, daß ein Teilchen auf die Flächeneinheit ihrer Wellenfront kommt. Bei dieser Normierung bedeutet (6) zugleich den differentiellen Wirkungsquerschnitt des Streuprozesses, vgl. S. 388, weshalb wir im folgenden für die linke Seite von (6) einfach dQ schreiben wollen. Zur Ausrechnung von (6) bemerke man: da n rein imaginär, wird der erste Faktor der rechten Seite gleich 1, und der dritte reduziert sich auf:

$$(-i)^{-n}(+i)^{+n} = e^{i\pi n} = e^{\pi|n|}.$$

(6) vereinfacht sich also zu

$$dQ = C\,|\varrho^{-n-1} \pm \sigma^{-n-1}|^2, \quad C = |n|^2 e^{\pi|n|} d\Omega. \tag{7}$$

Wir bezeichnen im System der Relativ-Koordinaten mit Θ den Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung $\mathfrak{r}$ und der Einfallsrichtung $\vec{k}$ (Θ = „relativer" Streuwinkel) und haben dann nach (1) und (2)

$$\left\{\begin{aligned} \varrho &= ikr(1-\cos\Theta) = 2kr\sin^2\frac{\Theta}{2}\cdot e^{i\pi/2}, \\ \sigma &= ikr(1+\cos\Theta) = 2kr\cos^2\frac{\Theta}{2}\, e^{i\pi/2} \end{aligned}\right. \tag{8}$$

und für die konjugierten Größen

$$\varrho^* = -\varrho, \quad \sigma^* = -\sigma.$$

Daher

$$\begin{aligned}(9) \quad & |\varrho^{-n-1} \pm \sigma^{-n-1}|^2 \\ & = (\varrho^{-n-1} \pm \sigma^{-n-1})(\varrho^{+n-1} \pm \sigma^{+n-1})(-1)^{n-1} \\ & = \{\varrho^{-2} + \sigma^{-2} \pm \varrho^{-1}\sigma^{-1}(\varrho^{-n}\sigma^{+n} + \sigma^{-n}\varrho^{+n})\}(-1)^{n-1} \\ & = (2kr)^{-2}\left\{\frac{1}{\sin^4\Theta/2} + \frac{1}{\cos^4\Theta/2} \pm \frac{1}{\sin^2\Theta/2\cos^2\Theta/2}(\,)\right\} e^{-\pi|n|}.\end{aligned}$$

Um den Wert der ( ) auszurechnen, führen wir die Abkurzung ein:

$$(10) \qquad \gamma = \log \operatorname{tg}\frac{\Theta}{2};$$

es wird dann nach (8)

$$\varrho^{-n}\sigma^{+n} = \left(\operatorname{tg}^2\frac{\Theta}{2}\right)^{-n} = e^{-2n\gamma} = e^{2i|n|\gamma},$$

$$\sigma^{-n}\varrho^{+n} = \left(\operatorname{tg}^2\frac{\Theta}{2}\right)^{n} = e^{2n\gamma} = e^{-2i|n|\gamma},$$

$$(\,) = 2\cos 2|n|\gamma = 2\cos\left\{2|n|\log\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}\right\}.$$

Hiermit und mit (8) und (9) folgt aus (7)

$$(11) \quad dQ = \frac{|n|^2 d\Omega}{4k^2}\left(\frac{1}{\sin^4\frac{\Theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4\frac{\Theta}{2}} \pm \frac{2}{\sin^2\frac{\Theta}{2}\cos^2\frac{\Theta}{2}}\cos\left\{2|n|\log\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}\right\}\right).$$

Hätten wir von der Symmetrisierung der Eigenfunktion abgesehen, so hätten wir offenbar nur das erste Glied der rechten Seite erhalten, welches mit der Rutherfordschen Streuformel in (V. 6. 4) ubereinstimmt, und zwar nicht nur bezuglich der Winkel-Abhangigkeit, sondern auch bezuglich der multiplikativen Konstanten. Es ist nämlich, da das stoßende und das gestoßene Teilchen die gleiche Ladung eZ ($Z = 2$ fur α-Teilchen, $Z = 1$ fur Protonen) und die gleiche Masse M haben ($M = 4\,m_{\mathrm{H}}$ für α-Teilchen, $M = m_{\mathrm{H}}$ für Protonen):

$$(11\text{a}) \qquad |n| = \frac{\alpha Z^2}{\beta} = \frac{e^2 Z^2}{\hbar v}, \qquad \frac{|n|}{2k} = \frac{e^2 Z^2}{2k\hbar v} = \frac{e^2 Z^2}{2Mv^2}.$$

Hiernach stimmt (11) mit (V. 6. 4a) auch hinsichtlich des konstanten Faktors überein. Daß auch die Bedeutung von k in beiden Gleichungen dieselbe ist, folgt daraus, daß im Anfangszustande des Stoßvorganges bei

ruhendem Kern unsere jetzige relative Wellenzahl mit derjenigen im Ruhsystem der gestoßenen Partikel übereinstimmt.

Das erste Glied der Gl. (11) ist hiermit aufgeklärt. Um auch die übrigen Glieder zu deuten und um unsere Formel mit den Beobachtungen vergleichen zu können, müssen wir von der Relativ-Bewegung zu den Verhältnissen im Beobachtungs-Raum übergehen. Dies wird durch Fig. 51 erläutert.

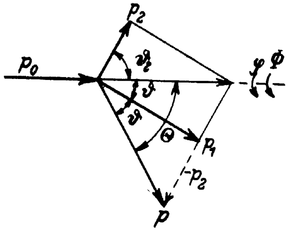


Fig. 51. Das Impuls-Rechteck beim Zusammenstoß gleichartiger Teilchen.

p_0 bedeutet den Anfangs-Impuls des stoßenden Teilchens, p_1 und p_2 den End-Impuls des stoßenden und des gestoßenen Teilchens. Wegen des Impuls-Satzes gilt die Gleichung

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$$

oder quadriert

$$p_0^2 = p_1^2 + p_2^2 + 2(\vec{p}_1\, \vec{p}_2). \tag{12}$$

Außerdem gilt bei gleicher Masse beider Teilchen der Energie-Satz in der Form:

$$p_0^2 = p_1^2 + p_2^2. \tag{13}$$

Daraus folgt beim Vergleich mit (12):

$$(\vec{p}_1\, \vec{p}_2) = 0, \quad \measuredangle(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = \pi/2. \tag{14}$$

Das Parallelogramm der Impulse wird ein Rechteck, wie aus der elementaren Mechanik bekannt ist[1]).

In Fig. 51 ist außer p_0, p_1, p_2 auch der Relativ-Impuls $\vec{p} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$ eingezeichnet, dessen Größe ersichtlich gleich p_0, nämlich gleich der Diagonale im Impuls-Rechteck ist. Sein Winkel gegen die Einfallsrichtung des stoßenden Teilchens ist das Θ unserer vorigen Rechnung. Andererseits bezeichnen wir mit ϑ den Streuwinkel des stoßenden Teilchens, welcher in der Figur zweimal vorkommt, sowohl zwischen $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_0$, als auch wegen Dreiecks-Kongruenz zwischen $\vec{p}$ und $\vec{p}_1$. Wir haben daher

$$\Theta = 2\,\vartheta. \tag{14a}$$

[1]) Dieser Satz gilt nicht mehr in der Mechanik der Relativitäts-Theorie, weil hier wegen der Massen-Veränderlichkeit die Form (13) des Energie-Satzes nicht mehr richtig ist. Dies wird durch äußerst interessante Versuche von F. C. Champion mit β-Strahlen belegt, vgl. Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 630 und **137**, 688, 1932: Der Winkel zwischen stoßendem und gestoßenem Elektron wird mit zunehmender Härte der β-Strahlen immer spitzer.

Außerdem gilt wegen (14)

$$\vartheta_2 = \frac{\pi}{2} - \vartheta, \tag{14b}$$

wo ϑ_2 den Winkel $(\vec{p}_2, \vec{p}_0)$, also den „Streuwinkel des gestoßenen Teilchens" bedeutet.

Auf Grund dieser beiden Beziehungen werden die beiden ersten Nenner in der Klammer von Gl. (11)

$$\sin^4 \vartheta \quad \text{und} \quad \sin^4 \vartheta_2.$$

Die Bedeutung des zweiten Gliedes in (11) ist daraufhin verständlich: Bei Gleichheit von stoßendem und gestoßenem Teilchen sind die gestoßenen Teilchen von den stoßenden nicht zu unterscheiden und werden im Streu-Versuch zugleich mit diesen mitgezählt.

Wir müssen aber auch das Raumwinkel-Element $d\Omega$ in die neuen Winkel ϑ, φ transformieren. Aus

$$d\Omega = \sin\Theta \, d\Theta \, d\Phi, \quad d\omega = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

folgt wegen (14a)

$$d\Omega = \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \cos\vartheta \, d\omega; \tag{14c}$$

dabei ist berücksichtigt, daß φ ebenso wie Φ, vgl. Fig. 51, um die Richtung p_0 gezählt wird, daß also $d\Phi = d\varphi$ ist.

Im Gegensatz zum ersten und zweiten Gliede in (11) ist das dritte Glied klassisch unverständlich. Es bedeutet offenbar die Interferenz zwischen der Materiewelle des stoßenden und der des gestoßenen Teilchens. Wir können dieses Glied, da es nur bei gleichartigen Partikeln auftritt, auch als Austauschglied bezeichnen. Der korpuskularen Deutung, die wir noch in Fig. 51 benutzten, ist es unzugänglich. Die theoretische Entdeckung dieses Gliedes verdankt man Mott[1]), an dessen Arbeit eine große Zahl experimenteller Nachprüfungen anknüpfen.

Um diese zu diskutieren, schreiben wir Gl. (11) nochmals vollständig hin in Abhängigkeit von dem Beobachtungswinkel ϑ und mit Rücksicht

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930; vgl. auch die Darstellung in dem Buch von Mott u. Massey (l. c. S. 392), Kap. V, § 3. Ein erster Hinweis auf die Notwendigkeit der Symmetrisierung der Eigenfunktion von Stoßproblemen findet sich bei I. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **32**, 361 (1928).

auf die Konstanten-Bestimmung in (11a), und zwar speziell für den Fall der α-Strahl-Streuung [oberes Vorzeichen in (11)]:

$$
(15) \qquad \frac{dQ}{\cos\vartheta\, d\omega} = \left(\frac{e^2 Z^2}{2 M v^2}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} + \frac{2}{\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta}\cos\{2|n|\log\operatorname{tg}\vartheta\}\right),
$$

$$
|n| = \frac{\alpha Z^2}{\beta}.
$$

Da bei der α-Strahlung β erheblich kleiner als 1 ist (für Polonium $\sim 1/_{20}$), ergibt sich für $|n|$ ein Wert ~ 1; der Kosinus im letzten Gliede von (15) oszilliert also merklich. Naturgemäß wird bei Streumessungen die Intensität uber einen endlichen Winkel gemittelt, wobei sich positive und negative Werte des Kosinus-Gliedes kompensieren, insbesondere für die Nähe von $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$. Das Interferenzglied ist daher im allgemeinen schwer nachweisbar. Anders beim Winkel $\vartheta = \pi/4$, wo $\log\operatorname{tg}\vartheta = 0$ und die Oszillation verschwindet. Dann erhält man als Wert der Klammer in (15)

$$
\left(\frac{1}{\sin^2\pi/4} + \frac{1}{\cos^2\pi/4}\right)^2 = 16 \text{ mit Interferenzglied,}
$$

$$
\frac{1}{\sin^4\pi/4} + \frac{1}{\cos^4\pi/4} = 8 \text{ ohne} \quad \text{"} \quad .
$$

Dieser Unterschied ist im Experiment scharf nachweisbar. In der Tat haben Versuche verschiedener Forscher[1]) den Interferenz-Term bei α-Strahl-Streuung in Helium-Gas und damit zugleich die Bose-Statistik der α-Teilchen und ihre Wellennatur voll bestätigt.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Streuung von Protonen an Protonen. Hier gilt, wie wir wissen, die Fermi-Statistik. Die Eigenfunktion des Gesamt-Systems von stoßendem und gestoßenem Proton ist antisymmetrisch in den Bestimmungsstücken des einen und anderen Protons. Da nun zu diesen Bestimmungsstücken nicht nur die Lagen-Koordinaten, sondern auch die Spins gehören, läßt sich die Antisymmetrie auf doppelte Weise herstellen: durch Antisymmetrie in den Lagenkoordinaten bei symmetrischer Spinfunktion oder durch Symmetrie in den Lagenkoordinaten bei antisymmetrischer Spinfunktion. Bezeichnen wir den Lagenkoordinaten-Bestandteil der Eigenfunktion wie in Gl. (4)

---

[1]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 114 (1930): P. M. S. Blackett u. F. C. Champion, ebenda **130**, 380 (1930) (Statistik von Wilson-Kammer-Aufnahmen.)

mit $\psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ bzw. $\psi(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)$, den Spin-Bestandteil mit $\Phi(s_1, s_2)$ bzw. $\Phi(s_2, s_1)$, so werden wir als Ausdruck der Gesamt-Eigenfunktion zunächst ansetzen

$$\psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\,\Phi(s_1, s_2) - \psi(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)\,\Phi(s_2, s_1). \tag{16}$$

Hierfür können wir schreiben

$$\begin{vmatrix} \psi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) & \psi(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_1) \\ \Phi(s_2 s_1) & \Phi(s_1 s_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \psi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) + \psi(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_1), & \psi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) - \psi(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_1) \\ \Phi(s_2 s_1) + \Phi(s_1 s_2), & \Phi(s_2 s_1) - \Phi(s_1 s_2) \end{vmatrix}.$$

Ausrechnung der letzten Determinante zeigt die Kombination des symmetrischen Lagen- mit dem antisymmetrischen Spin-Bestandteil und umgekehrt. Wir gehen zum Absolut-Quadrat der Eigenfunktion über und summieren über die verschiedenen Spin-Einstellungen. Wenn wir den Zustand als unpolarisiert voraussetzen, sowohl hinsichtlich des stoßenden wie des gestoßenen Teilchens, so fallen die Produktglieder bei der Summation fort und es bleiben nur die Absolut-Quadrate der beiden Diagonalglieder übrig. Dabei kommt, wie wir z. B. vom Para- und Ortho-Wasserstoff her wissen, dem antisymmetrischen Spinzustand das Gewicht 1, dem symmetrischen das Gewicht 3 zu. Wir erhalten so als Absolut-Quadrat des aufsummierten Zustandes (16)

$$\tfrac{1}{4}\,|\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) + \Psi(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)|^2 + \tfrac{3}{4}\,|\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) - \Psi(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1)|^2. \tag{17}$$

Die hier vorkommenden Summanden sind uns einzeln bekannt. Indem wir sogleich zum Wirkungs-Querschnitt übergehen, erhalten wir aus (11)

$$d\,Q = \frac{|n|^2\,d\,\Omega}{4\,k^2}\left(\frac{1}{\sin^4\frac{\Theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4\frac{\Theta}{2}} - \frac{1}{\sin^2\frac{\Theta}{2}\cos^2\frac{\Theta}{2}}\cos\left\{2\,|n|\log\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}\right\}\right)$$

oder in der Schreibweise von Gl. (15):

$$\frac{d\,Q}{\cos\vartheta\,d\,\omega} = \left(\frac{e^2}{2\,m_{\mathrm{H}}\,v^2}\right)^2\left(\frac{1}{\sin^4\vartheta} + \frac{1}{\cos^4\vartheta} - \frac{1}{\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta}\cos\{2\,|n|\log\operatorname{tg}\vartheta\}\right). \tag{18}$$

Aus den oben genannten Grunden interessiert wieder speziell die Umgebung des Streuwinkels $\vartheta = \pi/4$. Für diesen ergibt sich als Wert der ( ) in (18)

$$\frac{1}{\sin^4\pi/4} + \frac{1}{\cos^4\pi/4} - \frac{1}{\sin^2\pi/4\cos^2\pi/4} = 4.$$

Während also im Bose-Falle die Streu-Intensität für $\vartheta = \pi/4$ durch das Interferenzglied gegenüber dem klassischen Werte auf das Doppelte

erhöht wurde, wird sie im Fermi-Falle auf die Hälfte heruntergesetzt. Versuche von Gerthsen[1]) (H-Kanalstrahlen in Wasserstoff) haben dies aufs Genaueste bestätigt.

Dasselbe wie vom Protonen-Stoß gilt hinsichtlich Spin und Statistik vom Elektronenstoß. Man vgl. hierzu Versuche von Williams[2]) (β-Strahlen in Wasserstoff), welche ebenfalls von der Existenz des Interferenzgliedes Zeugnis ablegen. Allerdings genügt zu ihrer Diskussion, wegen der großen Geschwindigkeit der β-Strahlen unsere nicht-relativistische Rechnung nicht mehr. Ansätze zur relativistischen Verallgemeinerung der Theorie bespricht Wentzel[3]).

1) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. **9**, 769 (1931) und Phys. ZS. **38**, 833 (1937).

2) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 459 (1930). (Statistik von Wilson-Kammer-Aufnahmen.)

3) In Ziffer 6 des S. 602 zit. Handbuch-Artikels.

10. Kapitel

Näherungs-Methoden zur Berechnung von Eigenfunktionen

§ 1

Die Methode von Hylleraas, Grundzustand des Heliums

Dieses erstaunlich erfolgreiche numerische Verfahren[1]) geht aus von dem Zusammenhang der Wellengleichung mit dem am Ende von Zusatz **4**, Gl. (16) entwickelten Schrödingerschen Variations-Prinzip:

$$\delta \int (H - W \psi^2)\, d\tau = 0. \tag{1}$$

H ist der in Zusatz **4**, Gl. (15a) definierte Ausdruck, der aber jetzt (vgl. ebenda) auf mehrere, durch den Index α unterschiedene Teilchen zu verallgemeinern ist:

$$H = \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2 m_\alpha}\left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y_\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z_\alpha}\right)^2\right] + V \psi^2. \tag{2}$$

Durch Ausführung der Variation, partielle Integration und Nullsetzen des Faktors von $\delta \psi$ unter dem Integralzeichen von (1) entsteht in bekannter Weise die Wellengleichung in der Form von (I. 6. 13):

$$\sum \frac{\hbar^2}{2 m_\alpha} \Delta_\alpha \psi + (W - V)\psi = 0. \tag{3}$$

Man sieht hieraus, daß die in (1) zunächst als Lagrangescher Multiplikator eingeführte Größe W die Bedeutung des Eigenwertes der Gl. (3) hat. Um W zu berechnen, multipliziert man Gl. (3) mit ψ und integriert über den Konfigurationsraum; indem man im ersten Gliede die vorher genannte partielle Integration rückgängig macht, findet man für jede Lösung ψ von (3):

$$-\int H\, d\tau + W \int \psi^2\, d\tau = 0, \tag{4}$$

[1]) Wir folgen der Arbeit: Egil A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **54**, 347 (1929). Dort auch Zitate auf vorausgehende Arbeiten desselben und anderer Autoren.

also

$$W = \frac{\int H\, d\tau}{\int \psi^2\, d\tau}. \tag{5}$$

Zusammen mit dem Variations-Prinzip (1) folgt daraus: Die Eigenwerte W sind die Extremalwerte des auf der rechten Seite von (5) stehenden Integral-Quotienten. In der Tat: Wenn ψ normiert, also das Nenner-Integral in (5) gleich 1 ist, so verschwindet die Variation des Zähler-Integrals nach (1). Wenn andererseits die Normierung von ψ nicht vorgenommen ist, was für die spätere Rechnung bequemer sein wird, so bedeutet die Hinzufügung des Nenner-Integrals gerade die Normierung des im Zähler stehenden Ausdrucks H; wieder verschwindet also die Variation der rechten Seite von (5) gemäß (1). Insbesondere gehört zum Grundzustande des Systems, in dem ja die Energie kleiner ist als in allen angeregten Zuständen, das absolute Minimum der aus (5) zu erhaltenden Extremalwerte.

Im folgenden werden wir es aber nicht mit genauen Eigenfunktionen ψ, sondern mit Näherungsfunktionen zu tun haben, welche mit verfugbaren Parametern behaftet sind und überdies den fur die Eigenfunktionen vorgeschriebenen Grenz- und Stetigkeits-Bedingungen genugen. Indem wir den Ausdruck (5) durch Wahl dieser Parameter zu einem Minimum machen, werden wir zwar keine genauen, aber genäherte Eigenwerte des Problems erhalten. Auf diese Weise wird das Problem aus dem Gebiete der Variationsrechnung in das der gewöhnlichen Differentialrechnung übertragen und der praktischen Durchfuhrung zugänglich gemacht.

Wir wollen unser Verfahren anwenden auf die Berechnung des Helium-Grundzustandes, fur welchen die Heisenbergsche Methode in Kap. IX, § 1 versagte. Wir gliedern die Berechnung in mehrere Unterabschnitte.

A. Wahl der Koordinaten

An Stelle der rechtwinkligen Koordinaten, in denen wir bisher gerechnet haben, wird man offenbar solche Koordinaten einzuführen haben, die die Konfiguration der drei Massenpunkte Kern, Elektron 1, Elektron 2 bestimmen, also die Dreiecksseiten

$$r_1,\quad r_2,\quad r_{12} \tag{6}$$

oder, was für das Folgende bequemer ist, die Kombinationen[1]) derselben

$$s = r_1 + r_2,\quad t = -r_1 + r_2,\quad u = r_{12}. \tag{7}$$

[1]) Ähnlich den elliptischen Koordinaten beim Zweizentren-Problem $r_a + r_b$, $r_a - r_b$, Gl. (IX. 4. 2), bei dem aber die dritte Koordinate r_{ab} konstant war, Gl. (IX. 4. 1).

Aus ihnen bestimmt sich die potentielle Energie

$$V = -\frac{Z e^2}{r_1} - \frac{Z e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = -e^2\left(\frac{4 Z s}{s^2 - t^2} - \frac{1}{u}\right). \tag{8}$$

Hier ist Z für He gleich 2 zu setzen.

Zur weiteren Berechnung des Ausdrucks (2) bilden wir zunächst

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi}{\partial r_1}\frac{\partial r_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi}{\partial r_1}\frac{x_1}{r_1} + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\frac{x_1 - x_2}{r_{12}}$$

usf. Hieraus folgt durch Quadrieren

$$(\text{grad}_1 \psi)^2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\right)^2 + 2\frac{\partial \psi}{\partial r_1}\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\frac{r_1^2 - (\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2)}{r_1 r_{12}}. \tag{8a}$$

Ebenso

$$(\text{grad}_2 \psi)^2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\right)^2 + 2\frac{\partial \psi}{\partial r_2}\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}\frac{r_2^2 - (\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2)}{r_2 r_{12}}. \tag{8b}$$

Nach dem allgemeinen pythagoräischen Lehrsatz ist

$$(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = \tfrac{1}{2}(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2), \tag{9}$$

also

$$r_1^2 - (\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = \tfrac{1}{2}(r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2) = \tfrac{1}{2}(-s t + u^2); \tag{9a}$$

$$r_2^2 - (\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = \tfrac{1}{2}(r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2) = \tfrac{1}{2}(s t + u^2). \tag{9b}$$

Offenbar hat man wegen (7)

$$\frac{\partial \psi}{\partial r_1} = \frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial r_2} = \frac{\partial \psi}{\partial s} + \frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{9c}$$

Hiernach erhält man aus (8a, b)

$$\tfrac{1}{2}(\text{grad}_1 \psi)^2 + \tfrac{1}{2}(\text{grad}_2 \psi)^2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u}\right)^2$$
$$+ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} - \frac{\partial \psi}{\partial t}\right)\frac{\partial \psi}{\partial u}\frac{-s t + u^2}{(s - t) u} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} + \frac{\partial \psi}{\partial t}\right)\frac{\partial \psi}{\partial u}\frac{s t + u^2}{(s + t) u}. \tag{10}$$

Dies ist, noch multipliziert mit $\hbar^2/m$, das erste Glied des Ausdrucks (2) von H. Benutzen wir insbesondere die Hartreeschen Einheiten von S. 148 bis 149, so wird $\hbar = 1$, $m = 1$, $e = 1$. Der in Rede stehende Ausdruck von H wird also in diesen Einheiten direkt gleich der Summe von (10) und (8), sofern wir in (8) den Faktor e^2 unterdrücken.

Wir haben nun noch die Integration über den Konfigurationsraum auszuführen, wozu wir das Raumelement $d\tau$ bestimmen müssen. Benutzen wir Polar-Koordinaten $r_1\, \vartheta_1\, \varphi_1$ und $r_2\, \vartheta_2\, \varphi_2$ für die beiden Elektronen, so wird

$$d\tau = r_1^2\, d r_1 \sin\vartheta_1\, d\vartheta_1\, d\varphi_1\, r_2^2\, d r_2 \sin\vartheta_2\, d\vartheta_2\, d\varphi_2. \tag{11}$$

Dabei wollen wir $\vartheta_1\, \varphi_1$ gegen eine feste Raumachse, $\vartheta_2\, \varphi_2$ aber gegen die bewegliche Achse des Vektors $\mathfrak{r}_1$ messen. Es ist dann

$$(\mathfrak{r}_1\, \mathfrak{r}_2) = r_1\, r_2 \cos \vartheta_2$$

und nach (9)

$$r_1\, r_2 \cos \vartheta_2 = \tfrac{1}{2}\,(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2).$$

Hieraus folgt durch Differentiation bei festem r_1, r_2

$$r_1\, r_2 \sin \vartheta_2\, d\, \vartheta_2 = r_{12}\, d\, r_{12}.$$

Einsetzen in (11) liefert

$$d\tau = r_1\, r_2\, r_{12}\, d r_1\, d r_2\, d r_{12} \sin \vartheta_1\, d\, \vartheta_1\, d\, \varphi_1\, d\, \varphi_2. \tag{11a}$$

Hier bestimmen, wie oben bemerkt, $r_1\, r_2\, r_{12}$ die Gestalt des Dreiecks Kern—Elektron 1—Elektron 2: nur von diesen Koordinaten hängen (wenigstens im Grundzustande) ψ und H ab. Dagegen bestimmen die Winkel $\vartheta_1, \varphi_1, \varphi_2$ die Lage des Dreiecks im Raum (sie können direkt als Eulersche Winkel des starr gedachten Dreiecks aufgefaßt werden). Bei der Zähler- und Nenner-Integration in (5) heben sich die Beiträge, die von diesen Winkeln herrühren, heraus. Wir können daher für $d\,\tau$ abkürzend schreiben, indem wir sogleich zu den Koordinaten (7) übergehen:

$$d\tau = \tfrac{1}{4}\,(s^2 - t^2) \begin{vmatrix} \dfrac{\partial r_1}{\partial s}, & \dfrac{\partial r_2}{\partial s} \\[2ex] \dfrac{\partial r_1}{\partial t}, & \dfrac{\partial r_2}{\partial t} \end{vmatrix} u\, ds\, dt\, du.$$

Die hier hinzugefügte Funktional-Determinante hat nach (7) den Wert

$$\begin{vmatrix} \tfrac{1}{2} & \tfrac{1}{2} \\ -\tfrac{1}{2} & \tfrac{1}{2} \end{vmatrix} = \tfrac{1}{2},$$

so daß wir erhalten

$$d\tau = \tfrac{1}{8}\,(s^2 - t^2)\, u\, ds\, dt\, du. \tag{12}$$

Natürlich kann hier der Faktor $\frac{1}{8}$ unterdrückt werden, ebenso wie vorher der Winkelfaktor, weil er sich im Quotienten (4) doch fortheben würde. Dasselbe gilt von einem späteren Faktor 2 bei (15).

Die Eignung der benutzten Koordinaten s, t, u zeigt sich daran, daß bei der Bildung von $H\, d\,\tau$ alle Nenner, die in (10) und (8) auftraten, herausfallen. Man berechnet nämlich aus (12), (10) und (8) nach einigen Zusammenziehungen:

$$\int H\, d\tau = \int d s \int d u \int d t \left\{ (s^2 - t^2)\, u \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u}\right)^2 \right] \right. \tag{13}$$

$$\left. + 2 s\, (u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2 t\, (s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} + (s^2 - t^2 - 4 Z s u)\, \psi^2 \right\}$$

und entsprechend

$$\int \psi^2 \, d\tau = \int d s \int d u \int d t \, (s^2 - t^2) \, u \, \psi^2. \tag{14}$$

Jetzt sind nur noch die Integrationsgrenzen festzustellen. Nach den elementaren Sätzen über Summe und Differenz von Dreiecksseiten hat man wegen (7)

$$u \leqq s, \quad |t| \leqq u.$$

s und u sind positiv, t positiv und negativ. s variiert unbeschränkt zwischen 0 und ∞, u zwischen 0 und s, t zwischen $-u$ und $+u$. Wir schreiben also für die Integrale in (13) und (14) zunächst

$$\int_0^\infty d s \int_0^s d u \int_{-u}^{+u} d t \ldots.$$

Da es sich aber im He-Grundzustand um einen Para-Term handelt, also um eine Eigenfunktion, die in den Koordinaten symmetrisch ist, und da t im Gegensatz zu s und u das Vorzeichen wechselt bei Vertauschung der Elektronen 1 und 2, so muß ψ und daher auch H eine gerade Funktion von t sein. Man kann also das vorige Integrations-Schema (mit Unterdrückung eines Faktors 2, s. oben) bequemer ersetzen durch

$$\int_0^\infty d s \int_0^s d u \int_0^u d t \ldots. \tag{15}$$

B. Wahl der Näherungsfunktionen

Die Eigenfunktion des Wasserstoff-Grundzustandes hat, in Hartree-Einheiten und von der Normierung abgesehen, die einfache Form exp $(-r)$. Für die beiden Elektronen des Helium-Grundzustandes empfiehlt sich daher in nullter Näherung der Ansatz:

$$e^{-z r_1} \cdot e^{-z r_2} = e^{-z s}.$$

z ist eine effektive Kernladung, also von dem früheren Z verschieden und beim Helium gleich $2 - \sigma$, wo σ eine Abschirmungszahl bedeutet. Wir korrigieren diese nullte Näherung durch einen Ansatz erster Näherung, welcher außer von s auch von den Koordinaten t und u abhängt:

$$\psi = e^{-z s} \, (1 + C_1 u + C_2 t^2). \tag{16}$$

z, C_1 und C_2 sind drei verfügbare Parameter. Daß wir die hinzugefügte Klammer unabhängig von s annehmen, ist für die Einfachheit der folgenden Rechnung wesentlich; daß wir die Abhängigkeit von t quadratisch wählen, ist durch die Symmetrie-Forderung (s. oben) begründet. Natürlich könnten wir weitere Glieder in der Klammer hinzufügen, zunächst

$$C_3 u^2, \; C_4 u^3, \; C_5 t^4, \ldots. \tag{16a}$$

Dann würden wir zu höheren Näherungen gelangen, wie solche in der Tat von Hylleraas durchgeführt sind; wir begnügen uns mit der dreiparametrigen Näherung.

Um den numerischen Anschluß an Hylleraas zu gewinnen, werden wir (16) rein formal umschreiben in

$$\psi = \varphi(k s,\ k u,\ k t),\quad \varphi = e^{-s/2}(1 + c_1 u + c_2 t^2). \tag{17}$$

Auch hier haben wir drei verfügbare Parameter, nämlich k, c_1, c_2. (17) wird mit (16) identisch, wenn wir machen

$$k = 2z,\quad c_1 = \frac{1}{k} C_1,\quad c_2 = \frac{1}{k^2} C_2. \tag{17a}$$

Der Ansatz (17) ist insbesondere deshalb gewählt, weil bei ihm die s-Abhängigkeit in den folgenden Integrationen durchweg die einfache Gestalt $\exp(-s)$ annimmt.

Wir bestimmen zunächst den „Streckungsfaktor k", der den Übergang von φ zu ψ durch gemeinsame Maßstabs-Änderung aller drei Koordinaten s, t, u vermittelt und zugleich die oben genannte Abschirmungszahl σ bestimmt. Dazu bemerken wir: Die rechte Seite von (14) wird von der Dimension k^{-6}, wenn wir als neue Integrations-Variable ks, ku, kt einführen und dementsprechend φ statt ψ schreiben. Gleichzeitig wird dann auf der rechten Seite von (13) die Summe der ersten drei Addenden von der Dimension k^{-4}, der letzte von der Dimension k^{-5}. Wir deuten dies an, indem wir statt (13), (14) schreiben

$$\begin{cases} \int H\,d\tau = k^{-4}P + k^{-5}Q, \\ \int \psi^2\,d\tau = k^{-6}N; \end{cases} \tag{18}$$

die P, Q, N sind von k unabhängige, mit der Funktion φ zu bildende Integrale[1]).

Berechnen wir daraufhin den Quotienten (5), so erhalten wir

$$W = \frac{k^{-4}P + k^{-5}Q}{k^{-6}N} = \frac{k^2 P + kQ}{N}. \tag{19}$$

Dies soll durch Wahl von k zu einem Minimum gemacht werden. Die Bedingung hierfur ist

$$2kP + Q = 0,\quad k = -Q/2P. \tag{19a}$$

Daraus folgt nach (19)

$$W = -\frac{Q^2}{4PN}. \tag{20}$$

[1]) Unsere P, Q, N sind in der Bezeichnung von Hylleraas (l. c., S. 355) $M, -4L, 8N$; Hylleraas rechnet mit Einheiten, die von den Hartreeschen etwas abweichen.

Es bleiben noch die Minimums-Bedingungen für die beiden übrigen Parameter c_1 und c_2 zu erfüllen:

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial c_2} = 0.$$

Sie liefern mit $c = c_1$ oder c_2 nach (20):

$$\frac{2}{Q}\frac{\partial Q}{\partial c} - \frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial c} - \frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial c} = 0. \tag{21}$$

Wir haben also zwei Gleichungen zur Bestimmung von c_1 und c_2. Nach deren Auflösung ist die Näherungsfunktion φ und mit Hinzunahme des in (19a) angegebenen Wertes von k auch ψ bestimmt.

C. Berechnung der Integrale N, Q, P

Die Bedeutung von N ist nach (14), (15) und (17):

$$N = \int_0^\infty d s\, e^{-s} \int_0^s u\, d u \int_0^u d t\, (s^2 - t^2)(1 + c_1 u + c_2 t^2)^2. \tag{22}$$

Das Integral nach t ergibt ausgerechnet und nach u geordnet:

$$u\,(a + b u + c u^2 + d u^3 + e u^4 + f u^5 + g u^6) \tag{22a}$$

mit den Abkurzungen:

$$a = s^2, \quad b = 2 c_1 s^2, \quad c = (c_1^2 + \tfrac{2}{3} c_2) s^2 - \tfrac{1}{3}, \quad d = \tfrac{2}{3} c_1 (c_2 s^2 - 1),$$
$$e = \tfrac{1}{5} c_2^2 s^2 - \tfrac{1}{3} c_1^2 - \tfrac{2}{5} c_2, \quad f = -\tfrac{2}{5} c_1 c_2, \quad g = -\tfrac{1}{7} c_2^2.$$

Hieraus folgt als Wert des Integrals nach u, wenn man nunmehr nach s ordnet:

$$s^5 \left(\tfrac{4}{15} + \tfrac{7}{18} c_1 s + \tfrac{8}{105} (2 c_1^2 + c_2) s^2 + \tfrac{11}{180} c_1 c_2 s^3 + \tfrac{4}{315} c_2^2 s^4\right). \tag{22b}$$

Schließlich ist noch die Integration nach s auszuführen, was unmittelbar mit Hilfe der Fakultäten-Formel gelingt. Es ergibt sich

$$N = 8\,(4 + 35 c_1 + 48 c_2 + 96 c_1^2 + 576 c_2^2 + 308 c_1 c_2). \tag{22c}$$

Die Rechnung fur das in (18) definierte Integral Q verläuft entsprechend. Nach dem letzten Bestandteil des Ausdrucks (13) hat man

$$Q = \int_0^\infty d s\, e^{-s} \int_0^s d u \int_0^u d t\, (s^2 - t^2 - 4 Z s u)(1 + c_1 u + c_2 t^2)^2. \tag{23}$$

Die Integration nach t liefert formal denselben Ausdruck wie in (22a), aber mit der folgenden zum Teil abgeänderten Bedeutung der Koeffizienten:

$$a = s^2, \quad b = 2 c_1 s^2 - 4 Z s, \quad c = (c_1^2 + \tfrac{2}{3} c_2) s^2 - \tfrac{1}{3} - 8 Z s c_1,$$
$$d = \tfrac{2}{3} c_1 (c_2 s^2 - 1) - 4 Z s (c_1^2 + \tfrac{2}{3} c_2), \quad e = \tfrac{1}{5} c_2^2 s^2 - \tfrac{1}{3} c_1^2 - \tfrac{2}{5} c_2$$
$$- \tfrac{8}{3} Z c_1 c_2 s, \quad f = -\tfrac{2}{5} c_1 c_2 - \tfrac{4}{5} Z s c_2^2, \quad g = -\tfrac{1}{7} c_2^2. \tag{23a}$$

Die Integration nach u ergibt jetzt, wenn man nach s ordnet, statt (22b):

$$(23\,\mathrm{b})\quad s^4 \left\{\tfrac{5}{12} - \tfrac{4}{3} Z + \left(\tfrac{8}{15} - 2\,Z\right) c_1\, s + \left(\tfrac{1}{10} - \tfrac{8}{15} Z\right) c_2\, s^2 + \left(\tfrac{7}{56} - \tfrac{4}{5} Z\right) c_1^2\, s^2 \right.$$
$$\left. + \left(\tfrac{8}{105} - \tfrac{4}{9} Z\right) c_1\, c_2\, s^3 + \tfrac{1}{35}\left(\tfrac{18}{24} - 4\,Z\right) c_2^2\, s^4 \right\}.$$

Die Integration nach s läßt sich wieder mittels der Fakultäten-Formel unmittelbar hinschreiben und liefert

$$(23\,\mathrm{c})\quad -4\left\{8Z - \tfrac{5}{2} + 4\,(15Z - 4)\,c_1 + 6\,(16Z - 3)\,c_2 \right.$$
$$\left. + (144\,Z - 35)\,c_1^2 + 16\,(35Z - 6)\,c_1\,c_2 + 12\,(96Z - 13)\,c_2^2\right\}.$$

Hieraus folgt für $Z = 2$

$$(23\,\mathrm{d})\quad Q = -4\left(\tfrac{27}{2} + 104\,c_1 + 174\,c_2 + 253\,c_1^2 + 1024\,c_1\,c_2 + 2148\,c_2^2\right).$$

Etwas umständlicher ist die Berechnung von P, bei der man die Bestandteile, aus denen sich P nach (13) zusammensetzt, einzeln behandeln wird. Wir geben sogleich das Resultat:

$$(24)\qquad P = 8\left(1 + \tfrac{25}{4} c_1 + 12\,c_2 + 16\,c_1^2 + 73\,c_1\,c_2 + 240\,c_2^2\right).$$

D. Bestimmung der Parameter $c_1\,c_2$ und der Energie W

In den Gln. (21) sind die Nenner jedes einzelnen Summanden quadratisch, die Zähler linear in den c_1, c_2. Durch Herauf-Multiplizieren erhält man zwei simultane Gleichungen 5ten Grades in c_1, c_2. Ihre in Betracht kommende genäherte Lösung ist nach Hylleraas (l. c., S. 356)

$$(25)\qquad c_1 = 0{,}08,\quad c_2 = 0{,}01.$$

Daraufhin ergibt sich aus (22c), (23d) und (24)

$$(26)\qquad N = 8 \cdot 20{,}6,\quad Q = -4 \cdot 26{,}02,\quad P = 8 \cdot 1{,}80$$

und aus (20)

$$(27)\qquad W = -2{,}90 \text{ (Hartree-Einheiten)}.$$

Da nach S. 148, letzte Zeile, die Hartree-Einheit der Energie gleich $2\,Rh$ ist, also in Volt gleich der doppelten Ionisierungs-Spannung 27,1 des Wasserstoffs, so folgt aus (25)

$$(28)\qquad W = -2{,}90 \cdot 27{,}1 = -78{,}5 \text{ Volt}.$$

Die Energie des He^+-Ions ist $4\,Rh = -2 \cdot 27{,}1$ Volt. Für die Ionisierungs-Spannung im Grundzustand des He-Atoms bleibt daher übrig

$$(29)\qquad J = (2{,}90 - 2{,}00)\,27{,}1 = 24{,}4 \text{ Volt}.$$

Dies stimmt fast genau mit dem Beobachtungswert überein (Bd. I, S. 408)

$$(30)\qquad J = 24{,}5 \text{ Volt}.$$

Von Interesse ist auch der numerische Wert des Streckungsfaktors k. Er ergibt sich aus (19a) und (26) zu

$$k = \frac{26,02}{7,20} = 3,64. \tag{31}$$

Die effektive Kernladung wird also nach (17a)

$$z = \frac{k}{2} = 1,82 = 2 - 0,18, \tag{32}$$

so daß wir 0,18 als Abschirmung der Helium-Kernladung 2 ansprechen konnen. Es ist wesentlich fur den Erfolg der Hylleraasschen Methode, daß diese Abschirmung zwangsläufig aus dem Variations-Verfahren entnommen werden konnte.

§ 2

Weitere Ausführungen zur Hylleraasschen Methode. Das negative Wasserstoff-Atom-Ion und das positive Wasserstoff-Molekül-Ion

Das Variations-Prinzip (1.1) würde zum genauen Eigenwert W führen, wenn wir zum Vergleich mit unserer Ausgangsfunktion ψ alle möglichen Variationen $\delta\psi$ zulassen wurden. Da wir aber in (1.16) bzw. (1.17) nur eine 3-parametrige Schar betrachtet und die Parameter nur innerhalb dieser Schar variiert haben, so konnten wir in (1.28) nur einen genäherten Wert von W erhalten. Durch Übergang zu der 6-parametrigen Schar (1.16a) hat Hylleraas fast den Anforderungen der spektroskopischen Genauigkeit genugt, nicht nur fur den Grundterm, sondern auch fur die angeregten Terme des Heliums[1]).

Die Hylleraassche Methode ist einem allgemeinen Verfahren von Ritz[2]) zur numerischen Losung von Variations-Problemen nachgebildet. Ritz berechnet sukzessive Näherungsfunktionen der gesuchten Losung ψ in der Form

$$\psi_n = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i, \quad n = 1, 2, \ldots, \tag{1}$$

[1]) Die so zu gewinnenden Werte konnen offenbar nur obere Grenzen der wahren Termwerte geben, da durch Erweiterung des Bereichs der Vergleichsfunktionen das Minimum nur nach kleineren Werten verschoben werden kann. Es wäre erwünscht, durch analoge Methoden auch eine untere Grenze der Termwerte zu gewinnen. Vgl. hierzu A. F. Stevenson und M. F. Crawford, Phys. Rev. **54**, 375 (1938); von früheren russischen Arbeiten z. B. W. Romberg, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **8**, 516 (1935). Von letzterem Verf. rührt auch ein Verfahren her, um die Eigenfunktionen zugleich mit den Eigenwerten numerisch zu approximieren, C. R. de l'Acad. des Sciences de l'URSS **14**, 65 (1937) und J. Solok, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **12**, 120 (1937).

[2]) W. Ritz, Crelles J. **135**, 1 (1908), Gesammelte Werke, Paris 1911, S. 192.

wo die φ_i ein geeignet gewähltes, vollständiges und womöglich orthogonales Funktions-System bilden. Die c_i ergeben sich dann aus der Minimums-Forderung des Variations-Prinzips auf algebraischem Wege. Die „geeignete Wahl" der φ_i ist hier wie beim Helium-Problem Voraussetzung für die schnelle Konvergenz des Verfahrens.

Von dem neutralen Helium lassen sich die Rechnungen des vorigen Paragraphen ohne Schwierigkeit ausdehnen auf die isoelektronische Reihe

$$\begin{array}{lllll} Z = & 1 & 2 & 3 & 4 \; \ldots \\ & H^- & He & Li^+ & Be^{++} \ldots \end{array}$$

Wir wollen uns fur das erste Glied dieser Reihe interessieren, dessen Vorkommen in den Alkali-Hydriden

$$Na^+ H^-, \quad K^+ H^-, \ldots$$

chemisch sichergestellt ist. H^- besitzt, wie das neutrale Helium, zwei Elektronen, die aber jetzt viel weniger fest als beim Helium, nämlich nur durch die Protonen-Ladung $Z = 1$ gebunden sind. Wir werden mit Bethe[1]) zeigen, daß jedenfalls der Grundzustand von H^- noch stabil ist, d. h. eine Energie kleiner als diejenige des neutralen Wasserstoff-Atoms besitzt. Andernfalls könnte H^- sein zweites Elektron spontan abgeben und in das neutrale H-Atom ubergehen, was mit der Existenz der Alkali-Hydride unvereinbar wäre.

Gehen wir die Rechnungen von § 1 durch, so ändert sich an der Wahl der Koordinaten und der Näherungsfunktionen sowie an den Werten von N und P gar nichts. Nur der Wert von Q ist entsprechend $Z = 1$ abzuändern. Aus (1. 23c) ergibt sich jetzt

$$Q = -4\left(\tfrac{11}{2} + 44\,c_1 + 78\,c_2 + 109\,c_1^2 + 464\,c_1 c_2 + 996\,c_2^2\right). \tag{2}$$

Hieraus und aus den ungeänderten Ausdrücken (1. 24) und (1. 22c) folgt nach Bethe, l. c.

$$c_1 = 0{,}20, \quad c_2 = 0{,}05. \tag{3}$$

Damit berechnet sich nach (2), (1. 22c) und (1. 24)

$$Q = -4 \cdot 29{,}7, \quad N = 8 \cdot 21{,}7, \quad P = 8 \cdot 4{,}82. \tag{4}$$

Die Energie von H^- wird daraufhin nach (1. 20)

$$\begin{aligned} W &= -0{,}525 \text{ (Hartree-Einheiten)} \\ &= -14{,}2 \text{ Volt (vgl. 1. 28).} \end{aligned} \tag{5}$$

Sie ist kleiner als die Energie des neutralen Wasserstoff-Atoms (— 13,55 Volt). Letzteres besitzt also in der Tat eine, wenn auch schwache

[1]) H. Bethe, Zeitschr. f. Phys. **57**, 815 (1929).

Elektronen-Affinität. Ob außer dem Grundzustande von H^- noch ein angeregter Zustand stabil ist, scheint zweifelhaft.

Für den Streckungsfaktor ergibt sich nach (1. 19a) der Zahlenwert

$$k = 1{,}585 \tag{6}$$

und für die effektive Kernladung nach (1. 17)

$$z = 0{,}767 = 1 - 0{,}233. \tag{6a}$$

Die Abschirmung $\sigma = 0{,}233$ wird also etwas größer als beim Helium-Atom.

Wir wollen uns noch, wenn auch sehr summarisch, mit dem Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+ beschäftigen. Es stellt bei festgehaltenen Kernen ein Ein-Elektronen-Problem dar, wie das Kepler-Problem, und ist wie dieses separierbar. Die Wellengleichung lautet, wenn wir die beiden Kerne wie in Kap. IX, § 3 mit a, b, den Abstand des Elektrons von den Kernen mit r_a, r_b und den gegenseitigen Abstand der Kerne mit r_{ab} bezeichnen:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(W' + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b}\right)\psi = 0, \quad W' = W - \frac{e^2}{r_{ab}}\,. \tag{7}$$

Indem wir uns auf Kap. IX, § 4 beziehen, fuhren wir die elliptischen Koordinaten ein:

$$\xi = \operatorname{Cos} u = \frac{r_a + r_b}{r_{ab}}, \qquad \eta = \cos v = \frac{r_a - r_b}{r_{ab}} \tag{8}$$

und als dritte Koordinate einen Winkel φ (dort mit w bezeichnet), um die Kern-Verbindungslinie gezählt. Mit Rücksicht auf die linke Seite von (IX. 4. 22a), welche jetzt mit

$$\sqrt{g_1 g_2 g_3} = \tfrac{1}{8} r_{ab}^3 \operatorname{Sin} u \sin v\,(\operatorname{Cos}^2 u - \cos^2 v)$$

zu dividieren ist, erhalten wir aus (7)

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left((\xi^2 - 1)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left((1-\eta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right) + \frac{1}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{m r_{ab}^2}{2\hbar^2}\left(W'(\xi^2 - \eta^2) + \frac{4e^2}{r_{ab}}\xi\right)\psi = 0. \tag{9}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist separierbar in

$$\psi = \psi_\xi \psi_\eta \psi_\varphi, \quad \psi_\varphi = e^{i n \varphi}, \quad n \text{ ganzzahlig.} \tag{10}$$

Fur den Grundzustand $n = 0$, auf den wir uns beschränken werden, ergeben sich die folgenden Bestimmungsgleichungen für ψ_ξ, ψ_η (A ist ein Separations-Parameter):

$$\left\{\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} + A - \gamma\xi^2 + 2\varrho\xi\right\}\psi_\xi = 0, \tag{11}$$

$$\left\{\frac{d}{d\eta}(\eta^2 - 1)\frac{d}{d\eta} + A - \gamma\eta^2\right\}\psi_\eta = 0 \tag{12}$$

mit den Abkürzungen

$$\gamma = \frac{m}{2\hbar^2} r_{ab}^2 (-W') > 0, \qquad \varrho = \frac{m e^2}{\hbar^2} r_{ab}; \tag{13}$$

ϱ ist also der Kernabstand in Hartree-Einheiten ($m = e = \hbar = 1$).

Die Gln. (11) und (12) fallen, obwohl sie formale Ähnlichkeit mit der Differentialgleichung der Kugelfunktionen haben, nicht unter die Kategorie der hypergeometrischen Differentialgleichung, weil das Unendlich-Ferne in beiden Gleichungen wesentlich singulär ist. Die Randbedingungen sind: Endlichkeit in den Punkten ± 1, Verschwinden von ψ_ξ für $\xi \to \infty$. Indem wir wegen der genaueren Durchführung der Integration auf Teller[1]) verweisen, setzen wir ψ_η als gerade Potenzreihe[2]) an (dies genügt für den Grundzustand):

$$\psi_\eta = \sum a_\nu \eta^{2\nu} \tag{14}$$

und erhalten aus (12) durch Nullsetzen der Koeffizienten von η^0 und $\eta^{2\nu}$ die Rekursionsformeln

$$\begin{cases} -2a_1 + a_0 A = 0, \\ -(2\nu+2)(2\nu+1)\, a_{\nu+1} + \big(2\nu(2\nu+1) + A\big) a_\nu - \gamma\, a_{\nu-1} = 0. \end{cases} \tag{15}$$

Die Rekursion ist also dreigliedrig und führt daher nicht, vgl. Zusatz 2, auf elementare Funktionen. Für den Quotienten

$$b_\nu = \frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} \tag{15a}$$

erhält man aus (15)

$$b_0 = \frac{A}{2}, \tag{16}$$

$$-(2\nu+2)(2\nu+1)\, b_\nu + 2\nu(2\nu+1) + A = \frac{\gamma}{b_{\nu-1}}. \tag{17}$$

Durch Umkehr von (17) entsteht:

$$b_{\nu-1} = \frac{g_\nu}{1 + \alpha_\nu b_\nu} \tag{18}$$

mit den Abkürzungen

$$g_\nu = \frac{\gamma}{2\nu(2\nu+1) + A}, \qquad \alpha_\nu = \frac{(2\nu+1)(2\nu+2)}{2\nu(2\nu+1) + A}. \tag{19}$$

---

[1]) E. Teller, Zeitschr. f. Phys. **61**, 458 (1930). Diss. Leipzig; daselbst auch Übersicht und Kritik der älteren Literatur des Problems.

[2]) Es empfiehlt sich aus analytischen Gründen die Potenzreihe (14) umzuordnen in eine Reihe nach Kugelfunktionen, was durch die Form der Differentialgleichung (12) nahegelegt wird. Die Rekursionsformel (17) wird dadurch etwas vereinfacht, bleibt aber natürlich dreigliedrig. Vgl. E. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **71**, 739 (1931).

Indem wir in (18) ν durch $\nu + 1$, $\nu + 2, \ldots$ ersetzen und die so entstehenden Werte von $b_\nu, b_{\nu+1}, \ldots$ in (18) eintragen, erhalten wir die folgende Kettenbruch Darstellung der b:

$$b_{\nu-1} = \cfrac{g_\nu}{1 + \alpha_\nu \cfrac{g_{\nu+1}}{1 + \alpha_{\nu+1} \cfrac{g_{\nu+2}}{1 + \cdots}}}, \tag{20}$$

deren Konvergenz sich, vgl. Teller, funktionentheoretisch einsehen läßt. Insbesondere hat man fur $\nu = 1$ mit Rucksicht auf (16)

$$\frac{A}{2} = \cfrac{g_1}{1 + \alpha_1 \cfrac{g_2}{1 + \alpha_2 \cfrac{g_3}{1 + \cdots}}}. \tag{21}$$

Dies ist eine transzendente Gleichung zwischen den beiden Unbekannten unseres Problems, dem Separations-Parameter A und dem in den g_ν enthaltenen Energie-Eigenwert γ bzw. W. Eine zweite Beziehung zwischen A und W wäre aus der Gl. (11) fur ψ_ξ und den fur diese gultigen Randbedingungen zu entwickeln. Durch Elimination von A wäre dann unser Eigenwert-Problem fur den H_2^+-Grundzustand gelost, zunächst bei willkurlich vorgegebenem Kernabstand ϱ; dieser letztere ist dadurch zu ermitteln, daß man den Eigenwert durch Variation von ϱ zu einem Minimum macht. Fur die angeregten Zustände gilt, vgl. Teller, Ähnliches.

Daß wir hier auf einen Kettenbruch-Algorithmus gefuhrt werden, entspricht der allgemeinen Bemerkung am Ende von Zusatz 2. Die klassisch-mechanische Behandlung fuhrt[1]), entsprechend derselben Bemerkung, auf elliptische Integrale.

Fur die numerische Rechnung ist allerdings mit diesem allgemeinen Schema noch nicht viel gewonnen. Die Variations-Methode, deren sich auch Teller bei der Behandlung der ψ_ξ-Gleichung bedient, ist dafur viel geeigneter. Besonders einfach kommt Svartholm[2]) mit einem an Hylleraas anschließenden Ansatz zum Ziele, welcher außer dem Kernabstande r_{ab} nur noch einen zu variierenden Parameter enthält. Die Ergebnisse sind folgende:

$$r_{ab} = 1{,}999\, a \quad (a = \text{Wasserstoffradius}),$$
$$W = -1{,}205\, Rh = -16{,}32 \text{ Volt}.$$

[1]) G. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. (Washington) **15**, 558 (1929) und M. Willstätter, Zeitschr. f. Phys. **15**. 873 (1931). Beide Autoren benutzen das halbklassische WKB.-Verfahren.

[2]) N. Svartholm, Zeitschr. f. Phys. **111**, 186 (1938).

Sie stimmen vollkommen überein mit den auf anderem Wege gewonnenen Ergebnissen von Hylleraas (vgl. Anm. 2 von S. 688) und mit dem Resultat der Beobachtungen.

Die Frage, ob im Viellinien-Spektrum Banden zu erwarten sind, die zum H_2^+-Ion gehören, wird von Steensholt[1]) diskutiert.

§ 3

Das statistische Atom von Thomas[2]) und Fermi[3]).

Wir betrachten ein Atom mit vielen, sagen wir Z Elektronen. Da es zu schwer ist, ein System von endlich vielen Teilchen zu behandeln, gehen wir unter Beibehaltung der Gesamtladung zu unendlich vielen Teilchen uber. Das will sagen, wir denken uns die Z Elektronen „pulverisiert“ und behandeln ihre Ladungs-Verteilung ϱ als kontinuierlich. Bei kugelsymmetrischem Kernfeld wird sie selbst kugelsymmetrisch sein, also nur von $r =$ Abstand Kern $\to$ Aufpunkt abhängen. Dasselbe gilt von dem Potential dieser Ladungs-Verteilung χ. Die Poissonsche Gleichung, welche χ und ϱ verknüpft, schreibt sich dann:

$$\Delta \chi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{d r^2} (r \chi) = -4 \pi \varrho. \tag{1}$$

Wir wollen in χ auch das Potential der Kernladung mit einbegreifen. Wir haben dann als erste Grenzbedingung fur χ

$$r \chi = Z e \ldots \text{fur } r = 0. \tag{2}$$

Weitere Grenzbedingungen betreffen die „Oberfläche des Atoms“. Es trägt zur Deutlichkeit bei, wenn wir von Anfang an neben dem neutralen Atom (Z Elektronen) auch das positiv ionisierte Atom ($Z - z$ Elektronen) betrachten. Wir nennen den Atomradius beidemal R, obwohl wir sehen werden, daß im neutralen Falle $R = \infty$ wird. Im Äußeren $r > R$ schreiben wir $\chi = \chi_a$ und haben hier, wenn wir wie ublich das Unendliche zum Nullniveau des Potentials wählen

$$\chi_a = \frac{z e}{r}, \text{ also beim neutralen Atom } \chi_a = 0. \tag{3}$$

An der Oberfläche des Atoms gelten dann die Grenzbedingungen:

$$\chi = \chi_a, \quad \frac{d \chi}{d r} = \frac{d \chi_a}{d r} \quad \text{für} \quad r = R, \tag{4}$$

[1]) G. Steensholt, Abhandl. Akad d. Wiss., Oslo 1936, Nr. 4.

[2]) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, November 1926.

[3]) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, Februar 1928. Vgl. auch Leipziger Vorträge 1928 (bei Hirzel), insbesondere die Tabelle auf S. 97.

letztere deshalb, weil wir die Oberfläche als kräftefrei voraussetzen. Insbesondere lauten also die Grenzbedingungen beim neutralen Atom

$$\chi = 0, \quad \frac{d\chi}{dr} = 0. \tag{4a}$$

Man bemerke, daß die zweite Gl. (4) zugleich die Aussage enthält, daß die im Innern der Kugel $r = R$ enthaltene algebraische Ladungssumme gleich ze ist. In der Tat wird diese Ladungssumme nach den Grundsätzen der Potentialtheorie gegeben durch das über die Oberfläche erstreckte Integral

$$-\frac{1}{4\pi}\int\frac{\partial\chi}{\partial n}\,d\sigma,$$

was wegen (4) und (3) gleich ze wird. Ebenso charakterisiert daher auch die zweite Gl. (4a) das Atom als neutral.

Wir werden weiterhin, im Gegensatz zur gewöhnlichen Potentialtheorie, unsere kontinuierliche Ladungsverteilung nicht als ruhend, sondern als bewegt ansehen, so zwar, daß die Bewegung in jedem Volumelement des Atoms nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt ist, während ihre Größe noch von der Lage des Volumelementes, nämlich von r abhängen wird. Dabei müssen wir auf die endliche Elektronen-Ladung e und die endliche Elektronen-Masse m zurückgehen.

Wir schreiben die Energie pro Elektron an in der Form

$$W = \frac{p^2}{2m} - e\chi \ldots \quad \text{für} \quad r \leqq R \tag{5}$$

($\vec{p}$ = Impulsvektor, $-e\chi$ = potentielle Energie, da χ das Potential, d. h. die potentielle Energie fur die Ladung $+1$ bedeutet). Andererseits ist die Energie eines virtuellen, vom Unendlichen her ohne Geschwindigkeit an die Oberfläche herangefuhrten Elektrons

$$W_a = -e\chi_a, \tag{5a}$$

wo χ_a für $r = R$ zu bilden ist.

Wir wollen eine obere Grenze P fur den Impuls p bestimmen derart, daß für $p < P$ das Elektron im Atomverbande verbleibt, fur $p > P$ aus demselben austritt. Diese Grenze ist gegeben durch $W = W_a$. Aus (5) und (5a) folgt also

$$\frac{P^2}{2m} = e(\chi - \chi_a), \quad P = (2me(\chi - \chi_a))^{1/2}. \tag{6}$$

Als zulässigen Raum für die Endpunkte der $\vec{p}$ erhalten wir so eine Kugel vom Radius P, also vom Inhalte

$$\frac{4\pi}{3}P^3 = \frac{4\pi}{3}(2me(\chi - \chi_a))^{3/2}. \tag{7}$$

Indem wir uns diese Kugel durch von ihrem Mittelpunkte ausgehende Vektoren $\vec{p}$ überall dicht erfüllt denken, erhalten wir das obengenannte Bild einer Bewegungsverteilung, die der Richtung nach gleichmäßig ist, der Größe nach aber von r abhängt.

Wir multiplizieren diesen „Impulsraum“ (7) mit der Einheit des Koordinatenraumes und gelangen so zu dem sechsdimensionalen Phasenraum derjenigen Elektronen, die zur Dichte ϱ im Abstande r vom Kern gehören. Wir teilen ihn in Einheitszellen der Größe h^3 ein. Jede Zelle definiert einen Quantenzustand; das Pauli-Prinzip besagt, daß jedem Quantenzustand — mit Rucksicht auf den Spin — nicht mehr als zwei Elektronen zugeordnet werden können. Wir nehmen an, daß alle Phasenzellen genau diese Höchstzahl 2 der zulässigen Elektronen beherbergen und sprechen in diesem Falle, wie in der Quanten-Statistik, von einem Zustande vollkommener Entartung. Wenn wir also (7) mit $2/h^3$ multiplizieren, erhalten wir diejenige Zahl von Elektronen, die wir nach dem Pauli-Prinzip in unserer Impulskugel unterbringen können, und zwar pro Volumeneinheit; wenn wir außerdem noch mit der Elektronenladung $-e$ multiplizieren, erhalten wir die elektrische Ladung pro Volumeneinheit, d. h. die elektrische Dichte ϱ. Wir haben also

$$\varrho = -\frac{8\pi e}{3h^3}\left(2me(\chi-\chi_a)\right)^{3/2}. \tag{8}$$

Mit diesem Werte gehen wir in die Differentialgleichung (1) ein und erhalten

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\chi) = \frac{32\pi^2 e}{3h^3}\left(2me(\chi-\chi_a)\right)^{3/2}. \tag{9}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich, wenn wir $r(\chi-\chi_a)$ (bzw. die damit proportionale, in (12) definierte Größe φ) als neue abhängige Veränderliche einfuhren. Da namlich χ_a hier ebenso wie in (5a) den konstanten Oberflächenwert $z\,e/R$ bedeuten sollte, wird

$$\frac{d^2}{dr^2}r(\chi-\chi_a) = \frac{d^2}{dr^2}r\chi. \tag{10}$$

Ferner bemerken wir, daß fur $r = 0$

$$r(\chi-\chi_a) = r\chi$$

und nach der Grenzbedingung (2)

$$\frac{1}{Ze}r(\chi-\chi_a) = 1 \tag{11}$$

wird. Indem wir auch eine neue unabhängige Veränderliche einführen (μ ist ein sogleich zu bestimmender konstanter Faktor), setzen wir

(12) $$x = \frac{r}{\mu}, \quad \varphi(x) = \frac{1}{Ze} r (\chi - \chi_a).$$

Wir haben dann wegen (11)

(13) $$\varphi(0) = 1$$

und erhalten aus (9) und (10) die Thomas-Fermische Differentialgleichung

(14) $$\frac{d^2 \varphi}{d x^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}},$$

wenn wir wählen (a = Wasserstoffradius):

(15) $$\mu = a \left(\frac{9 \pi^2}{128 Z}\right)^{1/3}.$$

Wir mussen auch unsere Grenzbedingungen (4) in die neuen Variablen umschreiben. Die erste derselben lautet wegen (12) einfach

(16) $$\varphi(X) = 0, \quad X = \frac{R}{\mu}.$$

In der zweiten berechnen wir nach (3)

(17a) $$\frac{d \chi_a}{d r} = -\frac{z e}{R^2} = -\frac{z e}{\mu^2 X^2}$$

und nach (12) mit Rucksicht auf (16)

(17b) $$\frac{d \chi}{d r} = \frac{Z e}{R} \left(\varphi'(x) \frac{d x}{d r}\right)_{x = X} = \frac{Z e}{\mu^2 X} \varphi'(X).$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Werte folgt

(18) $$X \varphi'(X) = -\frac{z}{Z}.$$

Wir beschäftigen uns zunächst mit dem neutralen Atom $z = 0$. Hier haben wir nach (16) und (18)

(19) $$\varphi(X) = \varphi'(X) = 0.$$

Aus (14) folgt dann nicht nur $\varphi''(X) = 0$, sondern auch, bei fortgesetzter Differentiation von (14), $\varphi'''(X) = \varphi^{\mathrm{IV}}(X) = \cdots = 0$. Das ist aber unmöglich bei endlichem X, weil es zu $\varphi \equiv 0$ fuhren wurde. Wir müssen daher auf $X = \infty$ schließen. Der Radius des neutralen Atoms ist im Thomas-Fermischen Bilde unendlich groß.

Das Verhalten von φ für $x \to \infty$ läßt sich erschließen, wenn man den Ansatz macht

(20) $$\varphi = A x^{\alpha}.$$

Dann folgt aus (14)

$$A\,a\,(a-1)\,x^{a-2} = A^{3/2}\,x^{\frac{3a-1}{2}}, \quad \text{also} \quad \begin{cases} a = -3, \\ A = 144. \end{cases} \tag{20a}$$

Es ist klar, daß bei diesem asymptotischen Verhalten von φ den Bedingungen (19) mit $X = \infty$ genügt wird, ohne daß φ wie bei endlichem X identisch zu verschwinden braucht. Freilich ist die Lösung (20), obwohl sie nicht nur asymptotisch, sondern exakt der Gl. (14) genügt, für uns nicht direkt brauchbar, weil sie für $x = 0$ singulär wird und nicht der Grenzbedingung (18) genügt. Aber man überzeugt[1]) sich, daß alle im Unendlichen verschwindenden Lösungen der Differentialgleichung (16) sich dort wie die spezielle Lösung (20), (20a) verhalten. Unter ihnen gibt es eine, die durch den Punkt $x = 0$, $\varphi = 1$ geht, also der Grenzbedingung (18) genügt. Diese Lösung wird durch die in Fig. 52 verstärkt gezeichnete Kurve dargestellt.

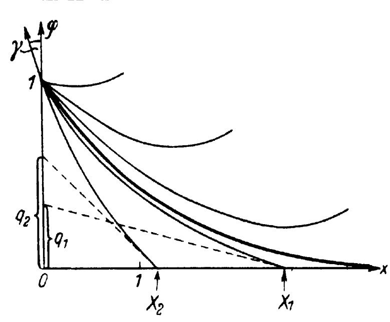


Fig. 52. Die Thomas-Fermi'sche Kurve für das neutrale Atom (verstärkt gezeichnet) und fur das positive Ion zweier verschiedener Ionisationsgrade (unterhalb jener verlaufend; X_1, q_1 bezieht sich auf geringere, X_2 q_2 auf hohe Ionisation). Die oberen Kurven gehoren zu Atomen, die durch äußeren Zwang komprimiert sind.

Eine fur sehr große x ($x > 12^{2/3}$) geeignete Näherungslösung, die auch der Grenzbedingung $\varphi(0) = 1$ genügt, ist:

$$\varphi = \frac{144}{x^3}\left[1 + \left(\frac{12^{2/3}}{x}\right)^{\lambda}\right]^{\frac{\lambda_1}{2}}; \tag{21}$$

λ und λ_1 sind die beiden Wurzeln der Gleichung $\lambda^2 + 7\lambda = 6$, nämlich

$$\lambda = \frac{-7 + \sqrt{73}}{2} = 0{,}772, \qquad \lambda_1 = \frac{-7 - \sqrt{73}}{2} = -7{,}772. \tag{21a}$$

---

[1]) Am einfachsten auf einem vom Verf. angegebenen Wege: Rendic. Acad. dei Lincei, **15**, 788, 1932; dort wird auch die Näherungsgleichung (21) des Textes abgeleitet. Eine allgemeine Diskussion der Differentialgleichung (14) wurde schon von Thomas, l. c., angedeutet und vom Verf., ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932 weiter ausgeführt.

Andererseits gilt für kleine x die Entwicklung[1])

$$\varphi = 1 + C\,x + \tfrac{4}{3}\,x^{3/2} + \cdots, \qquad C = -1{,}589. \tag{22}$$

Der angegebene Wert von C läßt sich aber nicht aus der Entwicklung im Nullpunkt ableiten, sondern folgt erst bei Hinzunahme der Bedingung im Unendlichen. Durch $-C$ ist der Winkel γ gegeben, unter dem unsere Kurve die φ-Achse der Fig. 52 schneidet

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{1}{1{,}589}. \tag{22a}$$

Der genaue Verlauf der Kurve im ganzen Gebiet ist von Fermi durch numerische Integration berechnet, vgl. Anm. 3 von S. 690. Eine scharfe Bestätigung der Fermischen Rechnung hat die berühmte Integriermaschine von Bush[2]) geliefert.

Außer der Kurve für das neutrale Atom sind in Fig. 52 weitere Kurven eingezeichnet, die durch den Punkt $x = 0$, $\varphi = 1$ hindurchgehen und die φ-Achse teils unter einem größeren, teils unter einem kleineren Winkel als γ treffen. Die ersteren verlaufen nach $\varphi = +\infty$ und haben ein Interesse nur für das durch äußeren Zwang zusammengedrängte Atom (z. B. Atom im Kristallverbande). Dagegen enthalten die letzteren Kurven, die die x-Achse schneiden und nach $\varphi = -\infty$ verlaufen, die Lösung unserer Aufgabe für die verschiedenen Stufen der positiven Ionisierung.

Um dies einzusehen, brauchen wir nur die für das Ion gestellten Bedingungen (16) und (18) geometrisch zu deuten. Gl. (16) besagt, daß X die von der φ-Kurve des Ions auf der Abszissenachse abgeschnittene Strecke ist. Gl. (18) zeigt, daß die im Punkte $(X, 0)$ an die φ-Kurve gelegte, nach ruckwärts verlängerte Tangente von der Ordinatenachse die Strecke $q = z/Z$ abschneidet. Die den verschiedenen Ionisations-Stufen entsprechenden φ-Kurven sind also diejenigen, fur welche diese Strecke die rationalen Werte hat:

$$q = \frac{1}{Z}, \frac{2}{Z}, \ldots$$

Die genannte Tangente verläuft naturlich um so flacher, je kleiner der Ionisationsgrad z ist und geht fur $z = 0$, d. h. für das neutrale Atom, in die Abszissenachse über. Daß der Ionenradius R bzw. die dazu proportionale Abszisse X mit zunehmendem Ionisationsgrad abnimmt, rührt offenbar daher, daß der Kernladungs-Überschuß die Elektronen-Wolke um so fester zusammenhält, je stärker er ist. Daß dies beim neutralen Atom nicht mehr der Fall ist und hier die Elektronen-Wolke ins Unendliche diffundiert, ist

[1]) E. B. Baker, Phys. Rev. **36**, 630 (1930).
[2]) V. Bush u. S. H. Caldwell, ebenda **38**, 1898 (1931).

ein Mangel unseres Modells, auf den wir in § 5 zurückkommen werden. In Kernnähe, wo die volle Kernanziehung wirkt, haben wir auch beim neutralen Atom eine zunehmend dichte Packung der Elektronen. Man kann diese Elektronen-Verteilung vergleichen mit der Verteilung der Luftdichte nach der barometrischen Höhenformel; beide haben das Auslaufen ins Unendliche gemein.

§ 4

Anwendung auf das periodische System

Fermi hat bereits in seiner ersten Mitteilung uber das statistische Atom eine äußerst kuhne und interessante Anwendung auf die Anordnung der Elemente im periodischen System entwickelt. Es handelt sich um die Frage, bei welchem Z erstmalig einer der durch ihre azimutale Quantenzahl l charakterisierten „Bahntypen" auftritt. Wir unterscheiden diese Bahntypen, wie in der älteren Quantentheorie, durch die Größe des Impulsmomentes

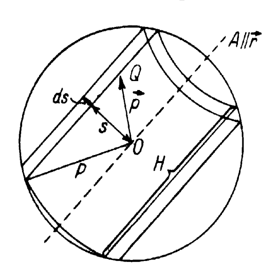


Fig. 53. Konstruktion in der Impulskugel vom Radius P zur Bestimmung der Zahl der Elektronen, deren Impulsmoment zwischen M und $M + dM$ liegt.

$$M = [\vec{r}\,\vec{p}] = r\,s, \tag{1}$$

wo s die Komponente des Linear-Impulses p senkrecht zu $\vec{r}$ bedeutet. Wieviel Elektronen gibt es im statistischen Atommodell, deren Impulsmoment zwischen M und $M + d\,M$ liegt? Wir fassen zunächst ein bestimmtes Volumelement im Abstande r vom Kern ins Auge und stellen in Fig. 53 die in (3. 6) eingeführte Impuls-Kugel vom Radius P dar. Durch die Richtung von r wird eine gewisse Achse A innerhalb dieser Kugel ausgezeichnet. Fur jeden Punkt Q der Kugel bedeutet OQ den Impulsvektor $\vec{p}$ nach Größe und Richtung. Wir zerlegen ihn in die beiden Komponenten parallel zur ausgezeichneten Achse A und senkrecht dazu. Die letztere Komponente nannten wir s. Den Größen M und $M + d\,M$ entsprechen nach (1) die Abstände

$$s = \frac{M}{r} \quad \text{und} \quad s + d\,s = \frac{M + d\,M}{r}\,.$$

Sie begrenzen in Fig. 53 einen um die Achse A beschriebenen Hohlzylinder vom inneren Radius s und der Dicke $d\,s$. Seine an der inneren Begrenzung gemessene Höhe ist

$$H = 2\sqrt{P^2 - s^2},$$

sein Rauminhalt also

$$2\pi s H\,ds = 4\pi\sqrt{P^2 - \frac{M^2}{r^2}}\cdot\frac{M\,dM}{r^2}. \tag{2}$$

Multipliziert man letzteren mit $2/h^3$, so erhält man nach S. 692 die Anzahl der Elektronen, deren Impulsmoment zwischen M und $M + dM$ liegt, und zwar für die Volumeinheit des Lagenraumes bei gegebener Achsenrichtung A. Multipliziert man ferner mit dem Kugelschalenelement $4\pi r^2\,dr$ des Lagenraumes und integriert nach r, so entsteht die Gesamtzahl der Elektronen im Atom vom Impulsmoment M bis $M + dM$, die wir dN_M nennen wollen:

$$dN_M = \frac{32\pi^2}{h^3}\int_{r_0}^{r_1}\sqrt{P^2 - \frac{M^2}{r^2}}\,dr\cdot M\,dM. \tag{3}$$

Die Grenzen r_0 und r_1 sind so zu wählen, daß zwischen ihnen die Quadratwurzel (unsere Höhe H) reell ist.

Wir schreiben fur M

$$M = \frac{h}{2\pi}\left(l + \tfrac{1}{2}\right). \tag{4}$$

Dies ist der ubliche Kompromiß zwischen der älteren und der wellenmechanischen azimutalen Quantenbedingung. Entsprechend schreiben wir für dM

$$dM = \frac{h}{2\pi}\,dl \quad \text{mit} \quad dl = 1,$$

da wir uns nur für ganzzahlige Unterschiede der Quantenzahl interessieren. Die zugehorige Elektronenzahl nennen wir N_l. Zugleich tragen wir fur P den Wert (3. 6) mit $\chi_a = 0$ (neutrales Atom) ein. So entsteht aus (3)

$$N_l = \frac{8}{h}\left(l + \tfrac{1}{2}\right)\int_{r_0}^{r_1}\sqrt{2me\chi - \hbar^2\frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r^2}}\,dr.$$

Schließlich gehen wir von χ, r zu φ, x mittels der Gln. (3. 12) über und erhalten

$$\left\{\begin{aligned} N_l &= B\int_{x_0}^{x_1}\sqrt{x\varphi - A}\,\frac{dx}{x}, \\ A &= \left(\frac{4}{3\pi Z}\right)^{2/3}\left(l + \tfrac{1}{2}\right)^2, \qquad B = \left(\frac{48 Z}{\pi^2}\right)^{1/3}\left(l + \tfrac{1}{2}\right). \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Die Bedeutung der Integrationsgrenzen x_0, x_1 zeigt Fig. 54. Wir zeichnen hier zur Abszisse x die punktierte Kurve φ und die ausgezogene Kurve $x\varphi$

auf Grund der für φ berechneten Tabellen von Fermi, sowie eine Parallele zur Abszissenachse im variablen Abstand A, indem wir uns im Ausdruck (5) für A die Quantenzahl l festgehalten und Z von 0 an zunehmend denken. Dann rückt unsere Parallele A vom Unendlichen her nach unten und berührt für einen gewissen Wert von Z die ausgezogene Kurve in deren Scheitel.

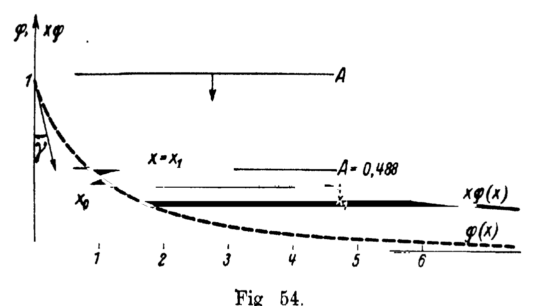


Fig 54.
Bestimmung des erstmaligen Auftretens der Quantenzahl l im periodischen System Die Gerade A wird soweit nach unten verschoben, bis sie die Kurve $x\,\varphi\,(x)$ berührt.

In diesem Falle haben wir $x_0 = x_1$, d. h. ein verschwindendes Integrationsgebiet. Wenn A weiter abnimmt, wird das Integrationsgebiet endlich, x_0 und x_1 sind die beiden Schnittpunkte von A mit der Kurve $x\,\varphi$.

Im Scheitelpunkt ist nach den Tabellen

$$x\,\varphi = 0{,}488.$$

Mit $A = 0{,}488$ wird nach dem eben Gesagten $N_l = 0$, um von da aus zu positiven Werten überzugehen. Hier liegt also die Grenze für das erstmalige Auftreten des Bahntypus l. Gl. (5) liefert fur diese Grenze

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} &\left(\frac{4}{3\pi Z}\right)^{2/3}(l+\tfrac{1}{2})^2 = 0{,}488,\\ &Z = \frac{4\,(l+\tfrac{1}{2})^3}{3\,\pi\cdot 0{,}488^{3/2}} = 1{,}24\,(l+\tfrac{1}{2})^3. \end{aligned}\right.$$

Wir rechnen dies aus für $l = 0, 1, 2, 3$, und bestimmen dadurch das erstmalige Auftreten der s-, p-, d-, f-Bahnen im Grundzustand der Elemente des periodischen Systems. Die erste Zeile der folgenden Tabelle gibt den aus (6) berechneten unganzen Z-Wert, die zweite Zeile den nächsthöheren ganzen Z-Wert. Auch dieser bedeutet noch eine untere Grenze für das Auftreten des betreffenden Bahntypus. Denn es ist nicht ausgemacht, daß die Zahl N_l, die bei dem unganzen Z-Wert gleich Null war, bei diesem erhöhten ganzen Z-Wert bereits $\geqq 1$ geworden ist. Fermi hat durch numerische

Berechnung des Integrals (5) denjenigen Z-Wert ermittelt, für den N_l den Wert 1 gerade erreicht. Dieser Fermische Wert steht in der dritten Zeile der Tabelle. Wie man sieht, kommt unsere einfachere Rechnung nach Gl. (6), die keine neue numerische Integration erfordert, dem Fermischen Resultat sehr nahe. Die letzte Zeile der Tabelle zeigt den tatsächlichen Wert von Z im periodischen System und den Namen des Elementes, bei dem der betreffende Bahntypus erstmalig realisiert ist.

	s	*p*	*d*	*f*
$l =$	0	1	2	3
Gl. (6)	0,15	4,2	19,4	53,2
	1	5	20	54
Fermi	1	5	21	55
Periodisches System	1	5	21	58
	H	B	Sc	Ce

Der Anschluß an die Wirklichkeit ist erstaunlich gut. Insbesondere kommt trotz der Rohheit des statistischen Modells in unserer Tabelle zum Ausdruck daß der Einbau der 3 d-Bahnen nicht, wie man erwarten sollte, bei $Z = 19$, d. h. unmittelbar hinter Ar beginnt, sondern zugunsten der 4 s-Bahnen (bei K und Ca $Z = 19$ und 20) zurückgestellt wird; ebenso der Einbau der 4 f-Bahnen, den man unmittelbar hinter Pd, also bei $Z = 47$ erwarten sollte, der aber zugunsten der 5 s, 5 p, 6 s-Bahnen verschoben wird.

§ 5

Weitere Anwendungen und Ergänzungen

Das statistische Modell ist von Fermi mit bestem Erfolge angewandt auf die Berechnung der Rydberg-Korrektion der s-Terme[1]), von Rasetti auf die Bestimmung der Röntgen-M-Niveaus[2]), von Gentile und Majorana[3]) auf die zugehörigen Röntgen-Dubletts. In diesen Fällen handelt es sich um innere Eigenschaften des Atoms (die s-Terme, besonders diejenigen höherer Quantenzahl, entsprechen eindringenden Bahnen!). Dagegen bewährt sich das Modell nicht bei den äußeren Eigenschaften des Atoms. Z. B. nicht beim Diamagnetismus, zu dem die äußeren Partien des Atoms am stärksten beitragen, gemäß seiner Darstellung durch ein elektrisches Trägheitsmoment in (II. 6. 23); nach der in Anm. 1 von S. 694

[1]) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **49**, 550 (1928); weitere numerische Resultate über die s-Terme hoher Laufzahl geben Fermi und E. Amaldi, R. Acc. d'Italia **6**, 119 (1934).

[2]) F. Rasetti, Zeitschr. f. Phys. **49**, 546 (1928).

[3]) G. Gentile u. E. Majorana, Acc. dei Lincei **8**, 229 (1928).

genannten Arbeit des Verf. (Zeitschr. f. Phys) kommen beim neutralen Atom etwa zehnmal zu große Werte heraus, beim Ion erster und zweiter Stufe werden die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung stufenweise kleiner. Entsprechendes gilt von der Ionisierungs-Spannung[1]. Sie ergibt sich beim neutralen Atom viel zu klein, beim Ion erster Stufe stimmt sie ungefähr mit dem kleinsten Beobachtungswert innerhalb der betreffenden Periode überein (nämlich bei den alkali-artigen Ionen Mg^+, Ca^+ ...) und ubertrifft diesen erst bei dem Ion zweiter Stufe. Natürlich kann das Modell von dem starken Wechsel der Ionisierungs-Spannungen innerhalb der einzelnen Periode keine Rechenschaft geben. Ein anderes Beispiel für das Versagen des Modells liefert die Gestalt der Compton-Linie in Fig. 45 von S. 618, Kurve IV, die viel zu scharf herauskommt, weil nach diesem Modell das neutrale Atom ins Unendliche reichen und seine Elektronen dort beliebig wenig gebunden sein wurden.

Der unendliche Radius beim neutralen Atom hängt offenbar mit folgendem Umstande zusammen. Wenn wir in einem Metall die freien Elektronen wie im Thomas-Fermi-Modell „pulverisieren", so wurde die Austrittsarbeit gleich Null werden und im Äußeren des Metalls eine Elektronen-Atmosphäre entstehen, die auch hier ins Unendliche reichen wurde. Die Austrittsarbeit ist nämlich größenordnungsmäßig durch die Schottkysche Bildkraft e^2/r_g gegeben, wo r_g eine Länge vom ungefähren Abstand der Metallionen im Gitter ist. Diese Kraft verschwindet aber für $e \to 0$.

Wenn hiernach schon das neutrale Atom seine äußeren Elektronen im Thomas-Fermischen Bilde nicht festhalten kann, wird die Darstellung eines negativen Ions durch unser Modell vollends unmöglich[2].

Ein grundsätzlicher Fehler, den man bei der Pulverisierung der Atom-Elektronen begeht, besteht in folgendem: Rechnen wir mit diskreten Elektronen, so wird die elektrische Energie, wenn wir die Ladungen der Allgemeinheit wegen mit e_i, e_k bezeichnen,

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i,k}{}' \frac{e_i e_k}{r_{ik}} . \tag{1}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **80**, 415 (1933). Bei der durch den „Austausch" verbesserten Methode von L. Hulthén, ebenda **95**, 789 (1935) und H. Jensen, ebenda **101**, 141 (1936), Fig. 2, stimmen dagegen die gerechneten Werte schon beim Ion erster Stufe ziemlich gut mit dem mittleren Verlauf der Beobachtungswerte überein, ebenso die Ionen-Suszeptibilitäten, vgl. Jensen, Meyer-Gossler und Rohde, ebenda **110**, 277 (1938), Fig. 2.

[2]) Durch eine nicht ganz willkürfreie Korrektion, welche die sogleich zu besprechende „Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst" auszuschalten bestimmt ist, beziehen Fermi und Amaldi das negative Ion in die Theorie ein, vgl. Acc. dei Lincei **6**, 119 (1934).

Hier besagt der ′ am Summenzeichen, daß die der „Selbstenergie“ entsprechenden Terme $i = k$ bei der Summation nicht mitgezählt werden dürfen. Rechnen wir statt mit den diskreten e_i, e_k mit den kontinuierlichen Ladungs-Verteilungen $\varrho_i(P)\,d\tau_P$, $\varrho_k(Q)\,d\tau_Q$, so tritt r_{PQ} an die Stelle von r_{ik} und

$$E_{el} = \tfrac{1}{2}\sum_{ik}{}' \iint \frac{\varrho_i(P)\,\varrho_k(Q)}{r_{PQ}}\,d\tau_P\,d\tau_Q \tag{2}$$

an die Stelle von (1). Im Falle der Thomas-Fermi-Verteilung kennen wir aber nicht die jedem einzelnen Elektron zugeordnete Dichte-Verteilung ϱ_i, ϱ_k, sondern nur die Gesamtdichte ϱ. Wir wissen also nicht, wie wir das in (2) durch ′ verlangte Abzugsverfahren ausführen sollen. Würden wir andrerseits das ′ fortlassen, so wurden wir bei jedem Elektron die Ruck-Wirkung der Ladung auf sich selbst mitrechnen. Das ist naturlich bei der kontinuierlichen Rechnung ebenso unzulässig wie es bei der diskreten Rechnung in (1) wäre.

Die Frage ist nun, wie man diese Ruckwirkung ohne zu große Willkur ausschalten und doch die Vorzuge der Kontinuums-Rechnung beibehalten kann. Den Weg dazu hat Dirac[1]) gezeigt, indem er im Anschluß an Fock[2]) den Austausch-Effekt in die Thomas-Fermische Theorie aufnahm.

Um den Sinn dieses Verfahrens zu verstehen, beachten wir, daß Gl. (2) nicht den vollständigen wellenmechanischen Ausdruck der Energie darstellt, auch wenn wir fur ϱ_i und ϱ_k ihre wellenmechanische Definition durch die Eigenfunktionen des i-ten und k-ten Zustandes einsetzen. Vielmehr tritt an Stelle von Gl. (2) nach (IX. 2. 16)

$$E_{el} = \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12} = e^2\,(C - A). \tag{3}$$

Das hier gewählte negative Vorzeichen bei ε_{12} entspricht nach S. 631 beim Helium den Orthotermen (antisymmetrische Eigenfunktionen, paralleler Spin). C und A bedeuten Coulombsches und Austausch-Integral. In den diese beschreibenden Gln. (IX. 2. 22, 23) ersetzen wir fur unseren gegenwärtigen Zweck die Elektronen-Nummern 1 und 2 durch die Orts-Bezeichnungen P und Q und die Zustands-Indizes 1 und n durch die allgemeinen Indizes i und k, über welche zu summieren ist, unter Ausschluß von $i = k$ und unter Hinzufugung des Faktors $\tfrac{1}{2}$. Dabei geht (3) uber in:

$$E_{el} = \frac{e^2}{2}\Big(\sum_{ik}{}' \iint \frac{d\tau_P\,d\tau_Q}{r_{PQ}}\,\psi_i^*(P)\,\psi_i(P)\,\psi_k^*(Q)\,\psi_k(Q) - \sum_{ik}{}' \iint \frac{d\tau_P\,d\tau_Q}{r_{PQ}}\,\psi_i^*(P)\,\psi_k(P)\,\psi_i(Q)\,\psi_k^*(Q)\Big). \tag{4}$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
[2]) V. Fock, Zeitschr. f. Phys. **61**, 126 (1930).

Das erste Glied dieses Ausdrucks stimmt, wie es sein muß, mit der Coulombschen Energie aus Gl. (2) überein wegen

$$\varrho_i(P) = e\,\psi_i^*(P)\,\psi_i(P), \quad \varrho_k(Q) = e\,\psi_k^*(Q)\,\psi_k(Q).$$

Das zweite Glied enthält, als Austausch-Integral, nicht die gewöhnlichen Dichten ϱ_i, ϱ_k, sondern die gemischten Dichten ϱ_{ik}, ϱ_{ki}.

In der Differenz beider Glieder kann man nun aber die Zustände $i = k$ mitnehmen, weil sie sich in (4) genau gegenseitig kompensieren. Man kann also das Zeichen ′ einfach unterdrücken. Demnach stellen wir fest: Die wellenmechanisch gebotene Berücksichtigung der Austauschwirkung überhebt uns der Notwendigkeit, die Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst in Abzug zu bringen[1].

Bloch[2] hat gezeigt, daß sich unter dieser Vereinfachung das Austauschglied ausrechnen, nämlich durch die Gesamtdichte ϱ der Elektronenzustände ausdrücken läßt, sofern man, was im Sinne des Thomas-Fermischen Atom-Modelles liegt, die Eigenfunktionen ψ als ebene Wellen ansetzt. Man kann daraufhin der potentiellen elektrischen Energie des Atoms eine zusätzliche „Austauschenergie" hinzufügen, und kann von da aus das Gleichgewicht des „Thomas-Fermi-Atoms mit Austausch" studieren.

Wir führen dies nicht weiter aus, zumal unsere elementare Methode aus § 3 hierzu nicht ausreicht, sondern durch ein Variations-Verfahren ersetzt werden müßte.

Die Austausch-Energie wirkt sich dahin aus, daß sie den Zusammenhalt des Atoms verstärkt. Insbesondere wird dadurch der Radius auch des neutralen Atoms auf einen endlichen Wert reduziert. Dies haben etwa gleichzeitig und unabhängig voneinander Brillouin[3] und Jensen[4] gezeigt.

Im Prinzip läßt sich die Thomas-Fermische Methode vom Atom auf das Mehrzentrensystem eines Moleküls übertragen. Da aber hier die sphärische Symmetrie verlorengeht, begegnet die exakte Behandlung der in diesem Falle partiellen Differentialgleichung vom Typus (3. 14) unübersteiglichen Hindernissen. Hund[5] hat in einfachsten Fällen gezeigt, wie man mit Annäherungsverfahren vorzugehen hat.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Übertragung der Methode auf Kristallgitter, weil hier durch die Anordnung der Nachbar-Ionen

---

[1]) H. Jensen, Zeitschr. f. Phys. **101**, 141 (1936); vgl. insbesondere Anm. 4 von S. 143.

[2]) F. Bloch, ebenda **57**, 545 (1929). Es handelt sich um die Summe der drei Gln. (11) für $n = 0$.

[3]) L. Brillouin, L'atome de Thomas-Fermi (Actualités Scientif. et Industr. **160**, Paris, Hermann u. Co., 1934, S. 30.

[4]) H. Jensen, Zeitschr. f. Phys. **89**, 713 (1934); **93**, 232 (1935); **101**, 141 (1936).

[5]) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **77**, 12 (1832).

wenigstens bei den einfachsten kubischen Gittertypen eine angenähert sphärische Symmetrie erzwungen wird[1]). Wir verweisen wegen der allgemeinen Diskussion des Problems auf Lenz[2]), wegen der Ausführung im einzelnen auf Jensen[3]).

Schon viel früher ist eine Differentialgleichung vom Thomas-Fermischen Typus in der Astrophysik aufgetreten und numerisch untersucht worden als Emdensche Differentialgleichung[4])

$$\varphi'' = -\frac{\varphi^n}{x^{n-1}}. \tag{5}$$

Fur $n = \frac{3}{2}$ geht sie in die Gl. (3. 14) über, abgesehen vom Vorzeichen. Dieses umgekehrte Vorzeichen rührt daher, daß es sich in der Astrophysik um das Gravitationspotential handelt und daß sich nach dem Newtonschen Gesetz die Massen anziehen, nach dem Coulombschen gleichnamige Ladungen abstoßen. Der Zusammenhang zwischen Druck p und Dichte ϱ wird dabei in der „polytropen" Form angesetzt

$$p = a\,\varrho^k. \tag{6}$$

k ist verfügbar; im Sonderfall des adiabatischen Gleichgewichtes ist $k = c_p/c_v$. Vom Strahlungsdruck wird in der ursprünglichen Theorie von Emden abgesehen. Die Beziehung zwischen k und dem in (5) auftretenden Exponenten n ist

$$n = \frac{1}{k-1}. \tag{7}$$

Dem Sonderfalle $n = \frac{3}{2}$ entspricht $k = \frac{5}{3}$, also die Adiabate des einatomigen Gases.

Ein anderer Unterschied zwischen der Thomas-Fermischen und der Emdenschen Differentialgleichung betrifft die Grenzbedingungen. In unserem Atomproblem verteilten sich diese auf die Stellen $x = 0$ und $x = \infty$ (oder beim Ion auf die Stellen $x = 0$ und $x = X$). Im Problem der Gaskugeln dagegen liegt der einfachere Fall vor, daß beide Grenzbedingungen die Stelle $x = 0$, d. h. den Mittelpunkt der Gaskugel betreffen.

Von den zahlreichen neueren Arbeiten über die Emdensche Differentialgleichung sei insbesondere erwähnt eine allgemeine Diskussion von Fowler[5]).

---

1) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933).
2) W. Lenz, Zeitschr. f. Phys. **77**, 713 (1932).
3) H. Jensen, ebenda **77**, 722 (1932) und **101**, 164 (1936); vgl. auch die anschließenden Arbeiten von T. Neugebauer und P. Gombás, ebenda **89**, 480 (1934) und P. Gombás, ebenda **92**, 796 (1934); **93**, 378 (1935).
4) R. Emden, Theorie der Gaskugeln. Leipzig, Teubner, 1907.
5) R. H. Fowler, Monthly Notices **81**, 63 (1930).

§ 6

Die Hartreesche Methode des „self consistent field"

Wir haben des öfteren mit einem ausgeglichenen zentralsymmetrischen Felde $V(r)$ gerechnet, welches den Einfluß des Kernes und der übrigen Elektronen auf ein herausgegriffenes Auf-Elektron zusammenfassen sollte, vgl. z. B. Kap. II, § 10, S. 139. Dieses Feld zu berechnen ist die Aufgabe, die sich Hartree 1927 gestellt hat[1]). Er nennt es „self consistent", zu deutsch etwa „in sich widerspruchsfrei".

Wir schildern das Verfahren an dem ersten von Hartree behandelten Beispiel, dem Rb^+-Ion, $Z = 37$. Bei diesem sind die K-, L-, M-Schale vollständig ausgebildet, die N-Schale ist bis zur abgeschlossenen Achterschale ausgebaut. Das Schema der Besetzungszahlen, Termbezeichnungen und Quantenzahlen ist:

	K	L		M			N	
	2	2	6	2	6	10	2	6
	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$
n	1	2	2	3	3	3	4	4
l	0	0	1	0	1	2	0	1
n_r	0	1	0	2	1	0	3	2

Als nullte Näherung wählt Hartree die Thomas-Fermi-Verteilung dieser 36 Elektronen; ihre Dichte ϱ und ihre potentielle Energie V_0 sind zentral-symmetrisch, völlig ausgeglichen und lassen nichts von der Unterteilung in Schalen erkennen. Diese nullte Näherung soll im folgenden schrittweise korrigiert werden.

Dazu betrachten wir eine der in der Tabelle aufgeführten Elektronengruppen, sagen wir die k-te. Für das einzelne Elektron derselben gilt die Schrödinger-Gleichung. Wir interessieren uns nur für den radialen Teil R der Eigenfunktionen und setzen $rR = P$. Nach Gl. (II. 10. 3) gilt für dieses P in Hartree-Einheiten:

$$\frac{d^2 P}{d r^2} + \left\{2(W - V) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\} P = 0. \tag{1}$$

Man setze für V, vorbehaltlich einer noch zu besprechenden Korrektur, das Feld nullter Näherung $V = V_0$ ein und integriere die Gleichung numerisch so, daß das Resultat erstens die durch das betreffende n_r ge-

[1]) D. R. Hartree, Wave Mechanics of an atom with a Non-Coulomb Central Field, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, Part 1, S. 89; Part 2, S. 111, 1928.

gebene Anzahl von Nullstellen zwischen $r = 0$ und $r = \infty$ besitzt und zweitens den Grenzbedingungen $P = 0$ für $r = 0$ und $r = \infty$ genügt. (Die Forderung der Endlichkeit von R für $r = 0$ verwandelt sich ja bei $P = r\,R$ in die Forderung des Verschwindens.) Die gleichzeitige Erfüllung beider Bedingungen ist nur möglich für einen bestimmten Wert von W. Zugleich mit W ist P bestimmt. $P^2\,d\,r$ gibt die Ladung an, die in der Kugelschale zwischen r und $r + d\,r$ enthalten ist, vorausgesetzt, daß für die richtige Normierung

$$\int_0^\infty R^2\,r^2\,d\,r = \int P^2\,d\,r = 1 \tag{2}$$

gesorgt ist.

Wir haben damit den Beitrag eines Elektrons unserer k-ten Schale zur Elektronendichte gefunden; indem wir mit der betreffenden Besetzungs-

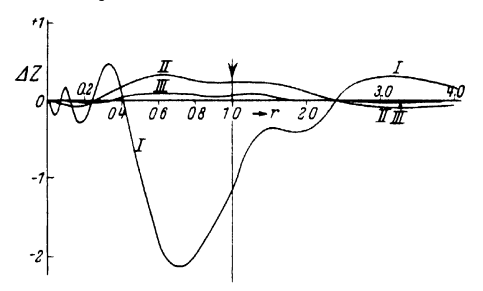


Fig. 55. Die aufeinanderfolgenden Näherungen zur Ermittlung des „self consistent field" bei Rb^+ (Fig. 1 der zitierten Arbeit von Hartree). Abszisse: Abstand r vom Kern in Hartree-Einheiten; an der durch ↓ bezeichneten Stelle $r = 1$ wechselt die Skalen-Einheit. Ordinate: Unterschied der Ladungsdichten in den aufeinanderfolgenden Näherungen, gemessen durch den Unterschied ΔZ der für jeden Abstand r wirksamen Kernladung Z.

zahl (2 bei den s-Termen, 6 bei den p-Termen) multiplizieren, erhalten wir den Beitrag der ganzen k-ten Schale. Die Rechnung ist für jede Schale einzeln auszuführen. In der Summe über alle so erhaltenen Dichten erhält man die Dichte-Verteilung erster Näherung ϱ_1, wobei $\varrho_1 d\,r$ die in der Kugelschale zwischen r und $r + d\,r$ enthaltene Ladung bedeutet. Diese Verteilung erster Näherung weicht natürlich von der Verteilung nullter Näherung ab. Die Differenz beider ist in Fig. 55 als Kurve I aufgetragen. Während die Verteilung nullter Näherung monoton von $r = 0$ bis $r = \infty$ abfällt, zeigt die Verteilung erster Näherung und daher auch die Differenz-Kurve I die den einzelnen Schalen und Unterschalen entsprechenden Schwankungen.

Aus der Verteilung erster Näherung berechnet man das Feld erster Näherung V_1. Dieses setzt man fur V in Gl. (1) ein und berechnet für ein Elektron der k-ten Schale von neuem W, P und P^2. Durch Summation unter Berucksichtigung der Besetzungszahlen entsteht eine Dichte-Verteilung zweiter Näherung ϱ_2, welche diejenige erster Näherung korrigiert. Die Differenz beider ist in Fig. 55 als Kurve II aufgetragen. Ihre Ordinaten sind gegenüber I bereits wesentlich reduziert.

Aus ϱ_2 berechnet man ein Feld zweiter Näherung, welches in (1) eingetragen zu einer Dichte-Verteilung dritter Näherung ϱ_3 führt. Die Differenz $\varrho_3 - \varrho_2$ ist in Fig. 55 als Kurve III eingezeichnet. Diese verläuft durchweg so nahe an der Nullachse, daß das Verfahren hier abgebrochen werden kann. In der Tat würde das mit ϱ_3 berechnete Feld V_3 nahezu gleich V_2 werden. Wir können also dieses Feld $V_2 \sim V_3$ als in sich widerspruchsfrei („self consistent") ansehen, weil es sich durch den hier besprochenen wellenmechanischen Formalismus selbst reproduziert.

Dasselbe gilt von den Eigenwerten W, die aus den Schrodinger-Gleichungen der einzelnen Terme (n, l) am Ende unseres Prozesses resultieren. Diese stellen offenbar die Röntgenterme der betreffenden Unterschalen dar und stimmen, wie Hartree tabellarisch zeigt, recht befriedigend mit den Beobachtungen bei Rb uberein.

Die Anzahl der zu diesem Grenzprozeß gehörenden Schritte und der Umfang der erforderlichen Rechenarbeit wächst naturlich mit der Komplikation des Atoms. Während bei Rb^+ drei Schritte genügten, wobei jeder Schritt mit der numerischen Integration von acht Schrödinger-Gleichungen verbunden war, sind beim Hg-Atom mindestens neun Schritte erforderlich und ist auch die Zahl der jedesmal zu integrierenden Schrödinger-Gleichungen entsprechend der komplizierteren Schalenstruktur größer, nämlich gleich 14.

Bei der vorstehenden Beschreibung des Grenzprozesses sind wir aber noch in einem Punkte unvollständig gewesen. Die Felder $V_0, V_1, V_2, \ldots$ fassen die Wirkung sämtlicher Elektronen zusammen; bei der Lösung der Gl. (1) für ein bestimmtes Schalen-Elektron haben wir aber das eben von diesem Elektron herruhrende Feld in Abzug zu bringen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Gln. (5. 1) und (5. 2). Ursprunglich benutzte Hartree ein Abzugs-Verfahren, welches dem in Anm. 2 von S. 700 genannten analog war. Später[1]) wendete er die auf dem Austausch-Effekt beruhende, von V. Fock entwickelte Methode (vgl. das Zitat auf

---

[1]) Vgl. z. B. Proc. Roy. Soc. **154**, **156**, **157**.

S. 701) an, welche vom theoretischen Standpunkt aus konsequenter und auch numerisch befriedigender ist.

Hartree hat, in den letzten Jahren gemeinsam mit W. Hartree, seine Methode auf eine große Reihe von Atomen ausgedehnt: He, Cl^-, Cu^+, O in seinen verschiedenen Ionisations-Zuständen, K, Cs, Be, Ca, Hg, F^-, Al^{+++}, Ar usw. Die Rechnungen wurden mit äußerster Sachkunde ausgeführt; noch nicht publizierte Resultate wurden allen Interessenten großzugig zur Verfügung gestellt. Eine Neuberechnung[1]) von Rb^+ bestätigte die ursprünglichen Angaben von 1927 innerhalb der damals angegebenen Fehlergrenze. Die Benutzung des mächtigen Hilfsmittels der Integriermaschine von Bush (vgl. S. 695) hat sich bewährt[2]) und ist fur die Zukunft vorgesehen.

Wie genau die Gestalt der Compton-Linie von Neon aus den Hartreeschen Eigenfunktionen ermittelt werden kann, haben wir in Fig. 45 von S. 618 gesehen. Auch die diamagnetische Suszeptibilität, die für die ursprüngliche Thomas-Fermische Methode unzugänglich war, vgl. S. 700, stimmt bei Ar und K^+ recht gut mit der Beobachtung uberein[3]), wobei die Berücksichtigung des Austausches wesentlich ist. Naturlich leistet das „self-consistent field" auch bei der Berechnung der Übergangs-Wahrscheinlichkeiten die besten Dienste[4]). Zusammenfassend kann man sagen, daß durch die langjährige und zielbewußte Arbeit von Hartree die Integration der Schrödinger-Gleichung selbst fur schwere Atome (Hg!) praktisch gelöst worden ist.

§ 7

Die W. K. B.-Methode

G. Wentzel[5]) und L. Brillouin[6]) haben eine theoretisch lehrreiche und praktisch wertvolle Methode ersonnen, um die wellenmechanischen Losungen approximativ an das Verfahren der klassischen Mechanik anzuschließen. H. A. Kramers[7]) hat die Methode bald darauf von einigen ihr ursprunglich anhaftenden mathematischen Schlacken befreit. Die Be-

[1]) Proc. Roy. Soc. **151**, 104 (1935).
[2]) Phys. Rev. **46**, 738 (1934).
[3]) Proc. Roy. Soc. **166**, 462 (1938).
[4]) Ebenda **164**, 182 (1938).
[5]) Zeitschr. f. Phys. **38**, 518 (1926). Außer der Kepler-Bewegung behandelt Wentzel dort den Stark-Effekt zweiter Ordnung nach dieser Methode in besonders einfacher Weise.
[6]) C. R., Juli 1926.
[7]) Zeitschr. f. Phys. **39**, 828 (1926); vgl. auch A. Zwaan, Diss. Utrecht 1929 und Arch. Néerl. **12**, 33 (1929).

zeichnung W. B. K. wäre hiernach richtiger als die besonders in Amerika üblich gewordene Bezeichnung W. K. B.[1])

Wir gehen auf den Anfang dieses Buches zurück und setzen ähnlich wie in Gl. (I. 1. 6a):

$$\psi = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int y\,d\,x\right\}. \tag{1}$$

Hier steht $\int y\,d\,x$ an Stelle des früheren S. Indem wir die Integrations-Variable x nennen, deuten wir an, daß wir uns auf ein-dimensionale Probleme beschränken wollen. Das Integral ist als unbestimmtes Integral zu denken, mit einer beliebigen, aber festen unteren Grenze x_0 und mit der variablen oberen Grenze x.

Die ein-dimensionale Wellengleichung für ψ lautet:

$$\frac{d^2\psi}{d\,x^2} + \frac{2\,m}{\hbar^2}(W - V)\,\psi = 0$$

oder, für das Folgende einfacher geschrieben:

$$\hbar^2\frac{d^2\psi}{d\,x^2} + p^2\,\psi = 0. \tag{2}$$

Hier ist der „Impuls“ p in klassischer Weise definiert durch

$$p = \sqrt{2\,m\,(W - V)}. \tag{3}$$

Die Differentialgleichung für ψ ist von der zweiten Ordnung und vom ersten Grade. Wir zeigen, daß daraus eine Differentialgleichung für y folgt, welche, ebenso wie die Hamiltonsche Gleichung für S, von der ersten Ordnung und vom zweiten Grade ist. Wir bilden zu dem Ende aus (1)

$$\hbar\,\psi' = i\,y\,\psi, \quad \hbar^2\,\psi'' = (i\,\hbar\,y' - y^2)\,\psi$$

und erhalten aus (2):

$$\frac{\hbar}{i}\,y' = p^2 - y^2. \tag{4}$$

Dies ist die der Gl. (2) zugeordnete „Riccatische Gleichung“.

Wir benutzen $\frac{\hbar}{i}$ als Entwicklungs-Parameter und lösen Gl. (4) formal durch den Ansatz:

$$y = y_0 + \frac{\hbar}{i}\,y_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 y_2 + \cdots \tag{5}$$

---

[1]) Englische Autoren verweisen auf H. Jeffreys, Proc. London Math. Soc. **23**, 437 (1924) als Vorgänger der W. K. B-Methode.

Indem wir (5) in (4) eintragen und gleiche Potenzen von $\frac{\hbar}{i}$ vergleichen, finden wir

$$(6) \qquad \left(\frac{\hbar}{i}\right)^0 \quad \Big| \quad 0 = p^2 - y_0^2, \qquad y_0 = \pm p,$$

$$(7) \qquad \left(\frac{\hbar}{i}\right)^1 \quad \Big| \quad y_0' = -2 y_0 y_1, \quad -2 y_1 = \frac{y_0'}{y_0} = \frac{p'}{p},$$

$$(8) \qquad \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \quad \Big| \quad y_1' = -y_1^2 - 2 y_0 y_2, \quad -2 y_2 = \frac{y_1' + y_1^2}{y^0},$$

. . . .

Es zeigt sich also, daß die aufeinanderfolgenden Näherungen $y_0, y_1, y_2, \ldots$ durch bloße Differentiationen aus der Näherung nullter Ordnung gewonnen werden. Ferner zeigt sich, daß die Näherungen gerader Ordnung, vgl. (6) und (8), im Vorzeichen zweideutig sind, während die Näherungen ungerader Ordnung eindeutig bestimmte Vorzeichen haben.

Wir haben also nicht eine Entwicklung (5), sondern zwei solche, die wir als y_+ und y_- unterscheiden wollen. y_+ gehöre, allgemein gesprochen, zum positiven Vorzeichen von p, y_- zum negativen. Offenbar gehen y_+ und y_- ineinander über, wenn wir in der komplexen x-Ebene einen Umgang um einen der Punkte $p = 0$ machen. Unsere Entwicklung (5) ist also nicht in der komplexen x-Ebene, sondern auf der zweiblättrigen Riemannschen Fläche eindeutig, die zu der Wurzelgröße p, Gl. (3), gehört. Wir wollen der Kürze halber annehmen, daß diese Fläche nur zwei Verzweigungspunkte, die Größe p also nur zwei Nullstellen hat, und wollen sie, wie in dem folgenden Schema und in dem späteren Beispiel, mit $\pm a$ bezeichnen.

Wir vervollständigen also unseren Ansatz (1) zu den beiden gleichberechtigten Ansätzen:

$$(9) \qquad \psi_+ = A_+ \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} y_+ \, dx\right\} \quad \text{und} \quad \psi_- = A_- \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} y_- \, dx\right\}$$

und fragen, in welchem Sinne diese der Differentialgleichung (2) genügen. Dazu denken wir uns $y_\pm$ nicht durch die unendliche, sondern durch die etwa mit dem dritten Gliede abgebrochene Entwicklung (5) gegeben. Die Riccatische Gl. (4) wird dann nur bis auf Glieder mit dem Faktor $\hbar^3$ erfüllt, und Entsprechendes gilt von der Wellengleichung (2). Um den dadurch entstehenden Fehler näher zu untersuchen, müssen wir die Rechnung der Gln. (6) bis (8) weiter fortsetzen. Der nächste Schritt liefert

$$(10) \qquad \begin{aligned} y_2' &= -2 y_0 y_3 - 2 y_1 y_2, \\ -2 y_3 &= \frac{y_2'}{y_0} - \frac{y_0'}{y_0^2} y_2 = \frac{d}{dx}\frac{y_2}{y_0}. \end{aligned}$$

Auf den Umstand, daß y_3 [ebenso wie y_1 in (7)] „integrabel" wird, kommen wir später zurück. Hier interessiert uns die Potenz, in der der Nenner p auftritt. Dazu rechnen wir den Ausdruck (8) von y_2 etwas weiter aus:

$$\mp 2 p y_2 = -\frac{1}{2}\frac{p''}{p} + \frac{3}{4}\frac{p'^2}{p^2}. \tag{10a}$$

Es sind aber nach (8) in der Nähe der Stellen $p = 0$:

$$p', p'' \text{ von der Ordnung } p^{-1}, p^{-3}$$

und daher, wenn nicht gerade V' für $p = 0$ verschwindet, nach (10a) und (10)

$$y_2, y_3 \text{ von der Ordnung } p^{-5}, p^{-8}. \tag{10b}$$

Der Fehler, der durch Fortlassen des Gliedes $\hbar^3 y_3$ entsteht, wird also von der Ordnung $\hbar^3/p^8$. Daraus schließen wir, indem wir verallgemeinern:

Unsere Entwicklungen $y_\pm$ sind in der Nähe der Stellen $x = \pm a$, welche den Umkehrpunkten der klassischen Bewegung entsprechen, divergent; die Differentialgleichungen (4) und (2) werden durch unsere irgendwie abgebrochenen Entwicklungen um so schlechter erfullt, je näher wir an diese kritischen Punkte heranrucken.

Nur im Limes $\hbar \to 0$ verschwindet der Fehler; dann reduziert sich aber unser y_+ auf das nullte Glied $y_0 = \pm p$. Mit diesem Grenzubergang stellen wir uns offenbar auf den Boden der klassischen Mechanik. Nach dieser gilt ja für die Wirkungsfunktion S

$$\frac{\partial S}{\partial q_k} = p_k: \tag{11}$$

Setzen wir hier in unseren jetzigen Bezeichnungen $q_k = x$ und entsprechend unserer Gl. (1)

$$S = \int y_\pm \, d x,$$

so geht (11) in der Tat in nullter Näherung uber in $\pm y_0 = p$. Wir werden daraufhin vermuten und im einfachsten Beispiel näher ausführen, daß unsere Entwicklung (5) die klassisch-mechanische Lösung, wenn auch mit begrenzter Genauigkeit und in gehörigem Abstande von den kritischen Punkten $x = \pm a$, ins Wellenmechanische korrigiert.

Denselben Zusammenhang werden wir vermuten zwischen den Quantenbedingungen der früheren Theorie und der wellenmechanischen Quantisierung. Die alte Quantenbedingung, fur eine Koordinate x hingeschrieben, lautete:

$$\oint p \, d x = \pm \oint y_0 \, d x = \text{ganzes Vielfaches von } h. \tag{12}$$

Die W. K. B.-Methode behauptet (wegen des Beweises vgl. S. 713), daß die wellenmechanische Verschärfung heißt:

$$\oint y_\pm \, d x = \text{ganzes Vielfaches von } h. \tag{13}$$

Das Integral in (12) war über die klassische Bahn von $x = -a$ bis $x = +a$ und zurück zu erstrecken, wofür man bekanntlich bequemer einen geschlossenen Umlauf um diese Punkte in der komplexen x-Ebene wählt. Derselbe Umlauf ist in Gl. (13) gemeint.

Gl. (13) scheint wegen des doppelten Vorzeichens zwei Bedingungen zu enthalten. Wir überzeugen uns aber, daß beide Bedingungen dasselbe besagen. Es sind nämlich alle ungeraden Glieder der Entwicklung reine Differentialquotienten nach x. Von y_3 wurde das in (10) gezeigt, für y_5 findet man entsprechend

$$-2\,y_5 = \frac{d}{d\,x}\left(\frac{y_4}{y_0} - \frac{1}{2}\left(\frac{y_2}{y_0}\right)^2\right) \text{ usf.}$$

Alle diese Glieder geben Null bei der Integration über unseren geschlossenen Weg, mit Ausnahme von y_1. Wegen seines logarithmischen Charakters hat man nämlich:

$$(14) \qquad \frac{h}{i}\oint y_1\,d\,x = -\frac{h}{2\,i}\oint\frac{d\,p}{p} = -\frac{h}{2\,i}\,2\pi i = -\frac{h}{2}\,.$$

Andrerseits haben alle geraden Glieder von y_- das umgekehrte Vorzeichen wie die von y_+. Schreiben wir also die Integral-Summe der geraden Glieder von y_+ mit Rücksicht auf (14) in der Form $\oint y_+\,d\,x + h/2$, so haben wir:

$$\oint y_-\,d\,x + \frac{h}{2} = -\left(\oint y_+\,d\,x + \frac{h}{2}\right).$$

Hiernach ist $\oint y_-\,d\,x$ zugleich mit $\oint y_+\,d\,x$ ein ganzes Vielfaches von h. Beträgt dieses Vielfache im einen Falle n, so ist es im anderen Falle $-(n+1)$.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir den harmonischen Oscillator. Hier ist nach (I. 5. 1) $V = \frac{1}{2}\,m\,\omega_0^2\,x^2$. Setzen wir entsprechend $W = \frac{1}{2}\,m\,\omega_0^2\,a^2$, so wird nach (3)

$$p = m\,\omega_0\sqrt{a^2 - x^2}.$$

Die Umkehrpunkte der klassischen Bahn sind also $x = \pm a$, so daß a die klassische Amplitude bedeutet. V ist hier in der ganzen x-Ebene regulär und die Riemannsche Fläche von p hängt im Unendlichen schlicht zusammen.

Wir zeigen, daß in diesem Falle nicht nur die ungeraden, sondern auch die höheren geraden Glieder der Entwicklung (5) bei der Rundintegration verschwinden.

Z. B. hat das Glied mit y_2 nach (10a, b) im Nenner den Faktor $(x^2 - a^2)^{5/2}$, im Zähler ein Polynom zweiten Grades. Bei der Integration über einen Umlauf im Unendlichen, in den wir im vorliegenden Falle unseren

ursprünglichen Umlauf auseinanderziehen können, verschwindet daher der Integrand wie $x^2 x^{-5} = x^{-3}$. Entsprechendes gilt von den Gliedern y_4, $y_6, \ldots$ Es bleibt also außer dem nullten Gliede, welches wir in Form des früheren Phasenintegrals schreiben, nur das erste Glied (14) übrig. Wir haben daher statt (13), oberes Vorzeichen:

$$\oint p\,d\,x - \frac{h}{2} = n\,h,$$

oder

$$\oint p\,d\,x = h\,(n + \tfrac{1}{2}). \tag{15}$$

Dies ist die wellenmechanisch korrigierte halbzahlige Quantelung des Oscillators aus Gl. (I. 5. 10). In der Tat wird die linke Seite von (15), wie schon Bd. I, S. 86 ausgefuhrt wurde, gleich W_n/ν_0, wo W_n die Energie der n-quantigen Schwingung und $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ die Eigenfrequenz des Oscillators bedeutet. (15) ist also identisch mit der wohlbekannten Energiegleichung:

$$W_n = h\,\nu_0\,(n + \tfrac{1}{2}). \tag{15a}$$

Sodann wollen wir an diesem Beispiel erläutern, wie sich eine genäherte Darstellung der Eigenfunktionen aus den in (9) angegebenen Elementen gewinnen läßt. Dazu müssen wir die Stetigkeitsbedingungen der Eigenfunktion ψ berücksichtigen. Unter Hinweis auf das nachstehende Schema beginnen wir mit dem Gebiete I, $x < -a$.

x_0 $x=-a$ $x=+a$

I II III

Definieren wir p als positiv reell am oberen Ufer des durch - - - angedeuteten Verzweigungsschnittes II unserer Riemannschen Fläche, so wird p positiv imaginär im Gebiete I (Umgang in der positiven Halbebene um den Punkt $x = -a$). Da in einiger Entfernung von diesem Punkt das Vorzeichen von $y_{\pm}$ durch y_0 bestimmt wird, ist y_+ positiv, y_- negativ imaginär im Gebiete I fur große negative x. In diesem Gebiete liege auch der Anfangspunkt x_0 der Integrale in (9). Wir haben dann für $x < x_0$

$$\int_{x_0}^{x} y_+\,d\,x \text{ neg. imag.}, \quad \int_{x_0}^{x} y_-\,d\,x \text{ pos. imag.}$$

Da diese Integrale in (9) noch mit $i/\hbar$ multipliziert werden und da ψ im Unendlichen von I nicht unendlich werden darf, ist ψ_+ unbrauchbar. Wir setzen daher (mit reellem $A = A_-$):

$$\psi_{\mathrm{I}} = \psi_- = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} y_-\,d\,x\right\}. \tag{16}$$

Diese Darstellung ist in der Nähe von $x = -a$ unbrauchbar (Singularität von y_-); für große negative x liefert sie einen exponentiellen Abfall, entspricht also in dieser Hinsicht der exakten Wellenfunktion des Oscillators in Fig. 6 von S. 36.

Dagegen hat man im Gebiete II, wo p reell ist und die Eigenfunktion ψ nach (2) oscilliert, beide Formeln (9) zu superponieren. Das ist möglich, weil ja Gl. (2) linear ist und von beiden Formeln (9) (wieder bei Ausschluß der Umgebungen von $x = \pm a$) approximativ befriedigt wird. Indem man auch die Realität der Eigenfunktion ψ berücksichtigt und A_+ bis auf einen geeignet zu wählenden Phasenfaktor gleich $A_- = A$ setzt, gelangt man zu dem Ansatz

$$\psi_{II} = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} y_- \, d\, x\right\} + \text{Conj.} \tag{17}$$

Die Integration von x_0 bis x denke man sich hier, unter Vermeidung des singulären Punktes $x = -a$, in der positiv-imaginären Halbebene ausgeführt. Diese Formel gibt den oscillatorischen Charakter der Eigenfunktion im mittleren Teile von Fig. 6 und bei großem n auch die ungefähre Lage der Nullstellen von ψ richtig wieder.

Im Gebiete III gilt dann wieder eine Darstellung vom Typus (16), nämlich

$$\psi_{III} = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} y_- \, d\, x\right\}. \tag{18}$$

Für große x wird nämlich im Gebiete III p negativ imaginär (Umgehung des Punktes $x = +a$ im negativen Sinne) und y_- positiv-imaginär. Das Argument der Exponentialfunktion in (18) ist daher für entfernte Punkte des Gebietes III negativ reell, wie es sein muß.

Unsere Angaben (16) bis (18) gelten nicht nur für den Oscillator, sondern für jede Wellengleichung der Form (2). Ihr Beweis, in dem dann auch erst der eigentliche Beweis unserer Angabe (13) über die approximative Berechnung des Eigenwertes enthalten wäre, würde uns schon in unserem einfachen Beispiel zu weit führen. Er beruht auf allgemeinen Sätzen über das Verhalten asymptotischer, d. h. divergenter Reihen in der Umgebung eines wesentlich singulären Punktes. Hierdurch wird der Wechsel in der Form der Darstellungen (16), (17) und (18) erklärt. Wir verweisen dieserhalb außer auf die S. 707 zitierten Arbeiten von Kramers und Zwaan auf eine verhältnismäßig einfache Darstellung von Dunham[1]).

[1]) J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 713 (1932); vgl. auch R. E. Langer, ebenda **51**, 669 (1937), der Betrachtungen im Komplexen vermeidet.

Eine Fehler-Abschätzung, die bei unseren divergenten und daher notwendig abzubrechenden Reihen eigentlich erforderlich wäre, ist natürlich ein schwieriges Geschäft[1]. Praktisch begnügt man sich meist[2] mit den beiden ersten Gliedern ohne Fehler-Abschätzung, in der Absicht, eine erste Orientierung über ein sonst nicht lösbares wellenmechanisches Problem zu gewinnen.

Die W. K. B-Methode ist von Pauli[3] auf die Dirac-Gleichung übertragen worden. Pauli untersucht das Verhalten eines Dirac-Elektrons in einem beliebigen elektromagnetischen Felde und leitet dafür, entsprechend unseren $y_0, y_1, \ldots$, Näherungen nullter, erster, ... Ordnung ab, die noch mit Matrizen bzw., vgl. die Anm., mit hyperkomplexen Einheiten behaftet sind. Beim Übergang zu Strom und Dichte fallen diese Matrizen bzw. Einheiten, wie es sein muß, in jeder Näherung heraus. Pauli zeigt nun, daß die nullte Näherung überdies von der Konstanten h, also von der Spin-Natur des Elektrons frei wird. Aus dem Quotienten von Strom und Dichte kann man die „Teilchen-Geschwindigkeit" definieren. Diese wird durch genau dieselben Hamiltonschen Gleichungen gegeben, wie in der klassischen Mechanik (bei großen Geschwindigkeiten einschließlich der Relativitäts-Korrektionen). Daraus folgt: Ablenkungsversuche an Kathodenstrahlen beliebiger Geschwindigkeit in beliebigen Feldern verlaufen genau so, wie die klassische Mechanik verlangt, ohne daß der Spin des Elektrons hierbei zum Vorschein kommt. Dieser zeigt sich erst in den höheren Näherungen, zusammen mit den Beugungserscheinungen. Damit ist ein Satz bewiesen, den wir schon S. 331 angedeutet haben. Er wurde ursprünglich von Bohr ausgesprochen und durch einige charakteristische Beispiele begründet. —

[1]) Man vgl. hierzu eingehende Arbeiten von E. C. Kemble, Phys. Rev. **48**, 549 (1935), und das Buch: Fundamental Principles of Quantum Mechanics, New York u. London 1937.

[2]) Vgl. aber G. Wentzel in seiner grundlegenden Arbeit von 1926, wo der Stark-Effekt zweiter Ordnung erst aus dem dritten Gliede der Entwicklung gefolgert werden kann.

[3]) W. Pauli, Helv. Phys. Acta **5**, 179 (1932); vgl. auch K. Bechert, ebenda **6**, 82 (1933), der statt mit den Diracschen Matrizen mit allgemeinen hyperkomplexen Einheiten rechnet und dadurch die Paulische Ableitung vereinfacht.

Mathematische Zusätze und Ergänzungen

1. Einführung der Gruppengeschwindigkeit. Zu Kap. I, § 2, Gl. (14)

Während die Gruppengeschwindigkeit sonst meist in ziemlich spezieller Weise erklärt wird, geben wir hier eine auf recht allgemeinen Voraussetzungen basierende Ableitung. Wir gehen aus von der Wellengruppe

$$U = \int_{k_0 - \varepsilon}^{k_0 + \varepsilon} A(k)\, e^{i[kx - \omega(k)t]}\, dk, \tag{1}$$

d. h. wir denken uns eine kontinuierliche Schar von Einzelwellen der Amplitude $A\,dk$ überlagert, wobei wir uns A und ω mit k irgendwie stetig veränderlich denken. Eine solche Schar nennen wir aber nur dann eine „Gruppe“, wenn die in ihr enthaltenen Wellenzahlen hinreichend benachbart sind, was durch die Wahl der Integrations-Grenzen $k_0 \pm \varepsilon$ angedeutet sein mag. Den Exponenten von e schreiben wir folgendermaßen um:

$$kx - \omega t = k_0 x - \omega_0 t + (k - k_0)x - (\omega - \omega_0)t.$$

Dadurch erhalten wir,

$$U = C\, e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}, \tag{2}$$

$$C = \int_{k_0 - \varepsilon}^{k_0 + \varepsilon} A(k)\, e^{i\{(k - k_0)x - (\omega - \omega_0)t\}}\, dk. \tag{3}$$

C nennen wir die (komplexe) Amplitude der Gruppe. Wir fragen nach solchen Stellen x, t, für welche C einen konstanten Wert hat. Da x und t nur im Exponenten von (3) vorkommen, haben wir diesen konstant zu setzen, also:

$$(k - k_0)\, x - (\omega - \omega_0)\, t = \text{Const};$$

daraus folgt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega - \omega_0}{k - k_0}.$$

Dieser Quotient hat aber für eine hinreichend enge Gruppe einen von k unabhängigen, nur von k_0 abhängigen Grenzwert, nämlich

$$\frac{dx}{dt} = b = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k = k_0}. \tag{4}$$

Damit ist Gl. (I. 2. 14) bewiesen.

b gibt die Geschwindigkeit an, mit der sich die komplexe Amplitude C der Gruppe fortpflanzt. Da die Intensität der Welle mit $|C|^2$ geht, pflanzt sich auch diese mit Gruppengeschwindigkeit fort; das entspricht dem allgemeinen Gesichtspunkte Osborne Reynolds, nach dem die Gruppengeschwindigkeit als Fortschreitungs-Geschwindigkeit der Energie zu erklären ist.

Von unserem Ausdruck (4) gelangt man leicht mittels der Beziehung $\omega = k a = \frac{2\pi a}{\lambda}$ $\left(a = \frac{\omega}{k} = \text{Phasengeschwindigkeit}\right)$ zu der gewöhnlich angegebenen Darstellung der Gruppengeschwindigkeit:

(5) $$b = a + k \frac{d a}{d k} = a - \lambda \frac{d a}{d \lambda}.$$

Ferner folgt aus (4)

$$\frac{1}{b} = \frac{d k}{d \omega} = \frac{d}{d \omega}\left(\frac{\omega}{a}\right)$$

und hieraus die von de Broglie benutzte Formel ($\nu = \omega/2\pi$):

(6) $$\frac{1}{b} = \frac{d}{d \nu}\left(\frac{\nu}{a}\right).$$

Es ist vielleicht interessant, anzumerken, daß in der „Ionosphäre" (Kenelly-Heaviside-Schicht) dieselbe Beziehung $ab = c^2$, Gl. (I. 2. 13), gilt wie in der Wellenmechanik. Man hat hier nämlich:

$$k = \frac{1}{c}\left(\omega^2 - \omega_0^2\right)^{1/2},$$

wo ω_0^2 mit der Zahl der Elektronen pro cm³ proportional ist. Daraus folgt:

$$a = \frac{\omega}{k} = c \cdot \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)^{-1/2} \quad \text{und} \quad b = 1\Big/\frac{d k}{d \omega} = c\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)^{1/2}.$$

2. Kriterium dafür, daß die Rekursionsformel an einer Stelle der Bestimmtheit zweigliedrig wird, Polynom-Methode. Zu Kap. I, § 3

Die fragliche Stelle sei $x = x_0$. Wir führen als unabhängige Variable ein

$$z = x - x_0.$$

Mit Rücksicht auf (I. 3. 4) können wir die allgemeine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung schreiben:

(1) $$z^2 Q_2(z)\, y'' + z\, Q_1(z)\, y' + Q_0(z)\, y = 0,$$

wo die $Q_i(z)$ an der Stelle $z = 0$ regulär sind:

(2) $$Q_i(z) = \sum_0^\infty (\mu)\, c_\mu^{(i)} z^\mu,$$

und insbesondere $Q_2(z)$ an dieser Stelle nicht verschwindet: $c_0^{(2)} \neq 0$. y setzen wir in der Form (I. 3. 3) an:

(3) $$y = \sum_0^\infty (k)\, a_\nu z^{\alpha + \nu}.$$

Der hier vorkommende Exponent α bestimmt sich nach der bei (I. 3. 3) angegebenen Vorschrift aus der quadratischen Gleichung

(4) $$\alpha(\alpha - 1)\, c_0^{(2)} + \alpha\, c_0^{(1)} + c_0^{(0)} = 0;$$

durch diese Forderung wird der Koeffizient der niedrigsten Potenz von z, nämlich der Potenz z^α in der Schreibweise der Gl. (3), zum Verschwinden gebracht. Die Koeffizienten der höheren Potenzen von z, z. B. $z^{\alpha+\nu}$, die beim Einsetzen von (2) und (3) in (1) entstehen, geben gleich Null gesetzt die **Rekursionsformel**:

$$(5)\quad \begin{cases} a_\nu\, c_0^{(2)}(\alpha+\nu)(\alpha+\nu-1) + a_{\nu-1}\, c_1^{(2)}(\alpha+\nu-1)(\alpha+\nu-2) + \cdots \\ + a_\nu\, c_0^{(1)}(\alpha+\nu) + a_{\nu-1}\, c_1^{(1)}(\alpha+\nu-1) + \cdots \\ \cdot\, a_\nu\, c_0^{(0)} + a_{\nu-1}\, c_1^{(0)} + \cdots = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichung bestimmt a_ν aus den vorangehenden Koeffizienten $a_{\nu-1}$, $a_{\nu-2}, \ldots, a_0$; a_0 ist willkürlich wahlbar, da der Koeffizient von $a_0 z^\alpha$ durch Gl. (4) zum Verschwinden gebracht wurde.

Der Faktor von a_ν in Gl. (5) ist

$$C = c_0^{(2)}(\alpha+\nu)(\alpha+\nu-1) + c_0^{(1)}(\alpha+\nu) + c_0^{(0)}.$$

Er laßt sich wegen (4) reduzieren auf

$$(6)\quad C = \nu\,\{c_0^{(2)}(2\alpha+\nu-1) + c_0^{(1)}\} = \nu\, c_0^{(2)}\left\{2\alpha+\nu-\frac{c_0^{(2)}-c_0^{(1)}}{c_0^{(2)}}\right\}.$$

Dieser Ausdruck kann, da $c_0^{(2)} \neq 0$ ist (s. oben), nur dann verschwinden, wenn die $\{\}$ verschwindet.

Nach (4) ist aber die Summe der beiden Wurzeln von (4)

$$\alpha_1+\alpha_2 = \frac{c_0^{(2)}-c_0^{(1)}}{c_0^{(2)}}.$$

Die Bedingung für das Verschwinden der $\{\}$ lautet also:

$$(7)\quad 2\alpha+\nu = \alpha_1+\alpha_2,$$

d. h., da α entweder α_1 oder α_2 bedeutet,

$$(7\text{a})\quad \begin{cases} \alpha_2-\alpha_1 = \nu & \text{für } \alpha = \alpha_1, \\ \alpha_2-\alpha_1 = -\nu & \text{fur } \alpha = \alpha_2. \end{cases}$$

Man schließt daraus, daß C nicht verschwinden, also die **Rekursionsformel stets nach a_ν aufgelost werden kann**, es sei denn, daß **die Differenz der Wurzeln α_1 und α_2 eine ganze Zahl ist**. Auf diesen Ausnahmefall wurde bereits S. 15, letzter Absatz, hingewiesen.

Zur näheren Untersuchung dieses Ausnahmefalles setzen wir fest, daß α_2 die algebraisch **größere** der beiden Wurzeln sei (oder bei komplexen Wurzeln diejenige mit dem algebraisch größeren reellen Teil). Die für $\alpha = \alpha_2$ gültige zweite Bedingung (7a) ist aber auf Grund unserer Festsetzung unerfüllbar: Die linke Seite ist positiv, die rechte negativ. Für die **größere** der beiden Wurzeln kann also C nicht verschwinden. Die rekurrente Koeffizienten-Berechnung ist dann immer noch möglich und die fragliche Lösung der Differential-

gleichung kann in der Umgebung von $z = 0$ in eine Potenzreihe entwickelt werden.

Anders für die kleinere Wurzel $\alpha = \alpha_1$. Die dann gültige erste Gl. (7a) liefert bei ganzzahliger Differenz der Wurzeln diejenige Stelle ν, von der ab die Potenz-Entwicklung versagt. Es können Besonderheiten auftreten, z. B. logarithmische Glieder, worauf ebenfalls bereits S. 15 hingewiesen wurde.

Ein Beispiel hierzu liefert der Fall der Kugelfunktionen von S. 16. Die beiden Wurzeln der Gl. (I. 3. 6)

$$\alpha_2 = +\frac{m}{2}, \qquad \alpha_1 = -\frac{m}{2}, \qquad m > 0 \tag{7b}$$

haben die ganzzahlige Differenz m. Die kleinere α_1 interessierte uns nicht, da sie mit der zu fordernden Stetigkeit der Eigenfunktionen unverträglich ist. Für die größere α_2 ließ sich die zugehörige Lösung der Differentialgleichung rekurrent durch (in diesem Falle abbrechende) Potenzreihen darstellen.

Wir fragen nun allgemein nach der Bedingung für das Abbrechen der Potenzentwicklung. Diese Frage deckt sich mit der in der Überschrift gestellten Frage: Wann wird die Rekursionsformel (5) zweigliedrig? Jedenfalls darf dann $Q_2(z)$ nur zwei Potenzen von z enthalten; die eine ist z^0 wegen $c_0^{(2)} \neq 0$, die andere sei z^h. Wir haben also

$$Q_2(z) = c_0^{(2)} z^0 + c_h^{(2)} z^h.$$

Die von $Q_2(z)$ gelieferten Glieder in (5) lauten dann

$$a_\nu c_0^{(2)} (\alpha + \nu)(\alpha + \nu - 1) + a_{\nu - h} c_h^{(2)} (\alpha + \nu - h)(\alpha + \nu - h - 1).$$

Daher dürfen auch die anderen Glieder von (5) nur a_ν und $a_{\nu - h}$ enthalten. Es dürfen also nur die Koeffizienten

$$c_0^{(1)},\ c_h^{(1)} \qquad \text{und} \qquad c_0^{(0)},\ c_h^{(0)}$$

in Q_1 und Q_0 von 0 verschieden sein.

Schreiben wir jetzt einfacher

$$A_i = c_0^{(i)}, \qquad B_i = c_h^{(i)},$$

so müssen wir verlangen

$$Q_i(z) = A_i + B_i z^h, \quad A_2 \neq 0, \quad h = \text{positive ganze Zahl.} \tag{8}$$

Soll also die Differentialgleichung (1) durch eine zweigliedrige Rekursionsformel gelöst werden können, so lautet sie:

$$z^2 (A_2 + B_2 z^h)\, y'' + z (A_1 + B_1 z^h)\, y' + (A_0 + B_0 z^h)\, y = 0. \tag{9}$$

Die charakteristische Gleichung (4) für den Exponenten α schreibt sich nun:

$$\alpha(\alpha - 1) A_2 + \alpha A_1 + A_0 = 0 \tag{10}$$

und die Rekursionsformel (5) bei Umordnung von Horizontal- und Vertikal-Reihen:

$$\begin{cases} a_\nu \{A_2 (\alpha + \nu)(\alpha + \nu - 1) + A_1 (\alpha + \nu) + A_0\} \\ + a_{\nu - h} \{B_2 (\alpha + \nu - h)(\alpha + \nu - h - 1) + B_1 (\alpha + \nu - h) + B_0\} = 0. \end{cases} \tag{11}$$

Wir können nun sofort die Bedingung des Abbrechens im Sinne unserer „Polynom-Methode“ hinschreiben. Es sei n die höchste Potenz des Polynoms. Dann ist $a_n \neq 0$, aber es soll sein:

$$a_{n+h} = a_{n+2h} = \cdots = 0.$$

Die Bedingung hierfür lautet nach (11) (man setze $\nu = n + h$):

$$(12) \qquad \begin{cases} B_2 (\alpha + n)(\alpha + n - 1) + B_1 (\alpha + n) + B_0 = 0, \\ n = \text{ganze durch } h \text{ teilbare Zahl} \geqq 0. \end{cases}$$

Zur Lösung der Gl. (12) ist es offenbar notwendig, daß in den B ein Parameter steckt, der dieser Gl. angepaßt werden kann. Er wird auf diese Weise „gequantelt“, d. h. mit der ganzen Zahl n in Beziehung gesetzt.

Wir zeigen dies hier nur am Beispiel des Rotators, betonen aber, daß unter das Schema (12) darüber hinaus alle Eigenwerts-Bestimmungen der elementar lösbaren wellenmechanischen Probleme fallen. Beim Rotator gehen wir von der Differentialgleichung (I. 3. 8) aus, setzen $x - 1 = z$ und multiplizieren, um die Form (9) herzustellen, mit z. Es entsteht

$$z^2 (z + 2) v'' + 2 (m + 1) z (z + 1) v' + (m + m^2 - \lambda) z v = 0.$$

Also wird

$$(13) \quad A_2 = 2, B_2 = 1; \quad A_1 = B_1 = 2 (m + 1); \quad A_0 = 0, A_1 = m (m + 1) - \lambda.$$

Die vorher beliebig gelassene ganze Zahl h ist hier gleich 1.

Nach (10) haben wir wegen (13):

$$2 \alpha (\alpha + 1) + 2 (m + 1) \alpha = 0,$$

also $\alpha = 0$, da die andere Wurzel $\alpha = -m$ als negative Zahl nicht in Betracht kommt (vgl. auch die Ausführungen bei Gl. (7b)). Gl. (12) besagt nun:

$$(14) \qquad n (n - 1) + 2 (m + 1) n + m (m + 1) = \lambda.$$

Dadurch ist λ „gequantelt“ durch den Grad n unseres Polynoms. Zieht man noch die linke Seite von (14) zusammen in $(n + m)(n + m + 1)$ und schreibt $n + m = l$, so findet man den „Eigenwert“

$$(15) \qquad \lambda = l (l + 1)$$

wie in (I. 3. 11).

Zwischen den wellenmechanischen und klassischen Integrations-Methoden besteht ein enger Parallelismus: Wenn die Schrodinger-Gleichung eines vorgelegten Problems in gewissen Koordinaten durch Separation integriert werden kann, läßt sich auch die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung desselben Problems in denselben Koordinaten separieren.

Wenn die Schrödinger-Gleichung auf eine zweigliedrige Rekursion führt, die Eigenwerte also nach der Polynom-Methode berechnet werden können, so wird die zugehörige Hamilton-Jacobische Gleichung durch elementare Funktionen integriert. Führt die letztere auf elliptische Funktionen, so wird die Rekursion in der zugehörigen Schrödinger-Gleichung dreigliedrig;

die Eigenwerte ergeben sich dann aus einem Kettenbruch-Verfahren[1]). Ein Beispiel hierfür liefert das Zwei-Zentren-Problem des Wasserstoff-Molekül-Ions, vgl. Kap. X, § 2.

3. Die Hamiltonsche Funktion des Elektrons. Über Normierung des elektrodynamischen Potentials und Eich-Invarianz. Zu Kap. I, § 6, B und D

Wir zeigen zunächst, daß sich aus dem Ausdruck (I. 6. 4b)

$$L(q,\dot q) = \frac{m}{2}\sum \dot q^2 - V(q) + \frac{e}{c}(\vec{\dot q}\,\mathfrak{A}) \tag{1}$$

nach der Regel der Lagrangeschen Gleichungen die richtigen Bewegungsgleichungen des Massenpunktes m ergeben; m wird hier als unveränderlich vorausgesetzt. Das auf e wirkende elektrodynamische Feld wird in bekannter Weise durch die Potentiale V und $\mathfrak{A}$ folgendermaßen gegeben:

$$e\,\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}. \tag{2}$$

Wir bilden aus (1) durch Ableitung nach den Komponenten von $\dot q$

$$\vec p = m\vec{\dot q} + \frac{e}{c}\mathfrak{A} \tag{3}$$

und konstatieren, daß der kanonische Impuls p nicht gleich dem elementaren Impuls $m\,\dot q$ ist, in Übereinstimmung mit Bd. I. S. 666, Gl. (23). Aus (3) ergibt sich

$$\vec{\dot q} = \frac{1}{m}\left(\vec p - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right); \tag{3a}$$

ferner durch Differentiation von (3) nach t in rechtwinkligen Koordinaten:

$$\begin{aligned} \frac{d p_x}{dt} &= m\ddot x + \frac{e}{c}\dot{\mathfrak{A}}_x \\ &= m\ddot x + \frac{e}{c}\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t} + \dot x\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} + \dot y\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} + \dot z\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z}\right). \end{aligned} \tag{4}$$

Dies ist die linke Seite der x-Komponente der Lagrangeschen Gleichu[ng]

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot q} = \frac{\partial L}{\partial q}.$$

Die rechte Seite wird nach (1):

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{c}\left(\dot x\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} + \dot y\frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} + \dot z\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x}\right).$$

Durch Vergleich der linken und rechten Seite folgt

$$m\ddot x = -\frac{e}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t} - \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{c}\left\{\dot y\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y}\right) + \dot z\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{?}}{\partial ?}\right.\right. \tag{5}$$

[1]) Dies zeigt M. F. Manning. Phys. Rev. **48**, 161 (1935).

Mit Rücksicht auf (2) können wir hierfür schreiben

$$m\ddot{x} = e\,\mathfrak{E}_x + \frac{e}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]_x. \tag{5a}$$

Dies ist die x-Komponente der elementaren Bewegungsgleichung des Elektrons. Die in (1) angegebene Form der Lagrangeschen Funktion ist damit verifiziert.

Wir bilden jetzt nach den Regeln der allgemeinen Dynamik [vgl. z. B. Bd. I, S. 659, Gl. (12)]:

$$H(q, p) = \sum p_k \dot{q}_k - L, \tag{6}$$

wo auf der rechten Seite L aus (1) und $\dot{q}$ aus (3a) einzusetzen ist. Man erhält

$$H = \frac{1}{m}\left(\vec{p}, \vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) - \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + V - \frac{1}{m}\left(\frac{e}{c}\mathfrak{A}, \vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right).$$

Hier ist das erste und letzte Glied zusammen offenbar gleich dem Doppelten des zweiten Gliedes, vom Vorzeichen abgesehen. Daher

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + V. \tag{7}$$

Somit haben wir den in (I. 6. 4c) angegebenen Ausdruck des Hamilton-Operators abgeleitet.

Bei dieser Gelegenheit kommen wir auf die Einschränkung $\operatorname{div}\mathfrak{A} = 0$ zurück, die wir bei Gl. (I. 6. 5) machen mußten. Sie entspricht der Definition des Vektorpotentials bei den „quasi-stationären" Feldern der Elektrodynamik, während sie bei schnell veränderlichen Feldern zweckmäßigerweise ersetzt wird durch

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = -\frac{1}{ec}\frac{\partial V}{\partial t} \tag{8}$$

oder in relativistischer Schreibweise

$$\operatorname{Div}\Phi = 0, \qquad \Phi = \left(\mathfrak{A}, \frac{iV}{e}\right). \tag{8a}$$

Gl. (8) haben wir in (I. 6. 12a) benutzt.

Aber man ist elektrodynamisch keineswegs gezwungen, diese Zusatzbedingung (8) oder (8a) zu stellen. Die Einführung des „Vierer-Potentials" Φ bezweckt ja nur, die Feldstärken bequem darzustellen, nach der bekannten Formel

$$F_{ik} = \operatorname{Rot}_{ik}\Phi = \frac{\partial\Phi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial\Phi_i}{\partial x_k}, \tag{9}$$

welche mit den unsymmetrisch geschriebenen Formeln (2) übereinstimmt (F_{ik} bedeutet in seinen Raum-Raum-Komponenten $\mathfrak{H}$, in seinen Raum-Zeit-Komponenten $-i\,\mathfrak{E}$). Ersetzen wir nun in (9) Φ durch

$$\Phi' = \Phi + \operatorname{Grad} f, \quad f = f(x_1, \ldots, x_4) \text{ beliebig}, \tag{10}$$

so bleiben die F_{ik} ungeändert; die Bedingung (8a), welche bei Vertauschung von Φ mit Φ' verletzt wird, ist also nicht notwendig.

Diese Unbestimmtheit der Potentiale um die Ableitungen einer willkürlichen Funktion f ist für die Elektrodynamik belanglos, da es hier ja nur

auf die Feldstärken F ankommt. Aber sie scheint für die Wellenmechanik eine Schwierigkeit zu bedeuten, weil in diese die Potentiale selbst eingehen.

Demgegenüber werden wir sogleich zeigen: Wenn u eine Lösung der mit den Potentialen $\mathfrak{A}$, V gebildeten allgemeinsten Wellengleichung (I. 6. 12) ist, so ist

$$u' = u\, e^{\frac{i e}{\hbar c} f} \tag{11}$$

eine Lösung derselben, aber mit den Potentialen $\mathfrak{A}'$, V' gebildeten Gleichung; unter $\mathfrak{A}'$, V' verstehen wir hierbei die nach dem Schema der zweiten Gleichung (8a) gebildeten Komponenten von Φ', nämlich

$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{A} + \operatorname{grad} f, \qquad V' = V - \frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial t}. \tag{12}$$

Damit diese $\mathfrak{A}'$, V' ebenso wie die $\mathfrak{A}$, V reell sind, wollen wir die bei Gl. (10) gemachte Bemerkung „f beliebig" dahin einschränken, daß f eine zwar beliebige, aber reelle Funktion der x, y, z, t sein soll.

Zum Beweise des in (11) enthaltenen Satzes überzeugen wir uns zunächst, daß nach (11) und (12) die folgenden Beziehungen bestehen:

$$\left(V' + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right) u' = \left\{\left(V + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right) u\right\} e^{\frac{i e}{\hbar c} f}, \tag{13}$$

$$\left(\frac{\hbar}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}'\right) u' = \left\{\left(\frac{\hbar}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) u\right\} e^{\frac{i e}{\hbar c} f}, \tag{13a}$$

wo die rechter Hand stehenden Operatoren nur auf die Größe u, nicht auf den außerhalb der $\{\,\}$ stehenden Exponentialfaktor wirken sollen. Durch Iteration von (13a) folgt dann leicht:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}'\right)^2 u' = \left\{\left(\frac{\hbar}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 u\right\} e^{\frac{i e}{\hbar c} f}. \tag{13b}$$

Indem man jetzt bildet

$$(13) + \frac{1}{2m}\,(13\text{b}),$$

entsteht auf der linken Seite der Differential-Ausdruck aus Gl. (I. 6. 12) mit u', V', $\mathfrak{A}'$, auf der rechten Seite derselbe Ausdruck, gebildet mit u, V, $\mathfrak{A}$. Da nach Voraussetzung letzterer verschwindet, verschwindet auch ersterer. u' ist also, wie behauptet, eine Lösung der mit $\mathfrak{A}'$, V' gebildeten Wellengleichung.

Wie wir oben festsetzten, ist der in (11) zu u hinzutretende Faktor vom Betrage 1. Er fällt also in der Dichte $u\,u^*$ heraus, gleichviel ob es sich um eine Dichte im eigentlichen Sinne, oder um eine Übergangsdichte $u_n\,u_m^*$ handelt. Dasselbe gilt aber auch vom Strom (und anderen physikalisch sinnvollen Größen). Berechnen wir nämlich den Strom nach Gl. (I. 7. 7) mit den gestrichenen Größen, so tritt einerseits wegen der beiden Gradienten das Glied hinzu:

$$\frac{\hbar}{2im}\, u^* u \left(\frac{ie}{\hbar c}\operatorname{grad} f - \left(\frac{-ie}{\hbar c}\right)\operatorname{grad} f\right) = \frac{e}{mc}\, u^* u \operatorname{grad} f,$$

andrerseits tritt wegen des mit $\mathfrak{A}$ behafteten Gliedes nach Gl. (12) dasselbe Glied mit negativem Zeichen auf.

Der physikalisch wesentliche Strom-Dichte-Vektor wird also durch den Übergang von den ungestrichenen zu den gestrichenen Potentialen nicht berührt. Daß die Wellenfunktion bei diesem Übergang ihre analytische Form ändert, ist belanglos, da wir diese (vgl. S. 55) nur als Rechengröße anzusehen haben.

Man nennt die Unabhängigkeit der wellenmechanischen Ergebnisse von der in den Gln. (11) und (12) enthaltenen Transformation Eichinvarianz. Im Anschluß an H. Weyl wurde sie für die Zwecke der Wellenmechanik von Fock[1]) und London[2]) entwickelt. Als äußersten Spezialfall der allgemeinen Eichinvarianz ergibt sich der Satz, daß die wellenmechanischen Resultate (nicht die Wellenfunktionen) unabhängig sind von der in der potentiellen Energie V jederzeit verfügbaren additiven Konstante, worauf bereits S. 13 hingewiesen wurde.

Wir haben in dieser ganzen Nr. nicht-relativistisch gerechnet, indem wir die Masse m des Teilchens ausdrücklich als konstant vorausgesetzt haben. Wir zeigen aber, daß unsere Resultate, insbesondere Gl. (3), darüber hinaus auch in der relativistischen Mechanik Gültigkeit behalten.

Dazu haben wir in dem Ausdruck (1) für die Lagrangesche Funktion unter Hinweis auf Bd. I, Zusatz 6, nur zu ersetzen $\frac{m}{2} \sum \dot{q}^2$ durch

$$F = -m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2} + \text{Const}, \quad \beta^2 = \frac{1}{c^2} \sum \dot{q}^2$$

also nicht durch die relativistische Form der kinetischen Energie. Differentiation des so modifizierten L liefert dann wieder Gl. (3), wobei aber nun

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

die Bedeutung der variablen Masse hat. Man überzeugt sich auch leicht, daß aus dem entsprechend modifizierten Variations-Prinzip

$$\delta \int F \, dt = 0, \tag{14}$$

oder, was dasselbe ist, aus dem Lagrangeschen Schema die richtigen relativistischen Bewegungsgleichungen in dem durch $\mathfrak{A}$ gegebenen Magnetfelde folgen. Die Rechnung geht ebenso wie in den Gln. (4) und (5) vor sich, wobei nur wegen der Variabilität von m

$$\frac{d}{dt} m \dot{x}$$

an die Stelle von $m \ddot{x}$ tritt.

---

[1]) V. Fock, Zeitschr. f. Phys. **39**, 226 (1926).
[2]) Fr. London, ebenda **42**, 375 (1927).

4. Allgemeines über die adjungierte Gleichung. Das Variationsprinzip der Wellenmechanik. Zu Kap. I, § 7

Während wir in § 7 die Adjungierte nur zu denjenigen Gleichungstypen bestimmten, die in den einfacheren Problemen der Wellenmechanik bei Benutzung rechtwinkliger Koordinaten vorkommen, wollen wir jetzt den allgemeinsten Typus einer linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung behandeln (nur für lineare Differential-Ausdrücke hat die Fragestellung nach der Adjungierten überhaupt einen Sinn!); die Beschränkung auf zwei unabhängige Variablen x und y, die wir zunächst einhalten werden, ist unwesentlich und bezweckt lediglich, daß die Formeln nicht zu lang werden.

Es seien $A, B, \ldots, F$ beliebige, aber hinreichend oft differentiierbare Funktionen von x und y. Der allgemeinste lineare Differentialausdruck für die abhängige Variable u lautet:

$$L(u) = A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + D \frac{\partial u}{\partial x} + E \frac{\partial u}{\partial y} + F u. \tag{1}$$

Wir multiplizieren ihn mit einer zweiten abhängigen Variablen v und formen das Produkt gliedweise um, indem wir die Differentiationen von u nach v „überschieben". Es wird z. B.

$$v A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(v A \frac{\partial u}{\partial x}\right) - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial A v}{\partial x}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(v A \frac{\partial u}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(u \frac{\partial A v}{\partial x}\right) + u \frac{\partial^2 (A v)}{\partial x^2},$$

$$v B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x}\left(v B \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial B v}{\partial x}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(v B \frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(u \frac{\partial B v}{\partial x}\right) + u \frac{\partial^2 (B v)}{\partial x \partial y}$$

oder auch

$$v B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(v B \frac{\partial u}{\partial x}\right) - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial B v}{\partial y}$$
$$= \frac{\partial}{\partial y}\left(v B \frac{\partial u}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(u \frac{\partial B v}{\partial y}\right) + u \frac{\partial^2 (B v)}{\partial x \partial y} \quad \text{usw.}$$

Durch Summation entsteht

$$v L(u) - u M(v) = \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} = \operatorname{div} S \tag{2}$$

mit den Abkürzungen

$$M(v) = \frac{\partial^2 (A v)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 (B v)}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 (C v)}{\partial y^2} - \frac{\partial (D v)}{\partial x} - \frac{\partial (E v)}{\partial y} + F v, \tag{3}$$

$$\left\{\begin{aligned} S_x &= A \frac{\partial u}{\partial x} v - u \frac{\partial A v}{\partial x} + B \frac{\partial u}{\partial y} v - u \frac{\partial B v}{\partial y} + u D v, \\ S_y &= C \frac{\partial u}{\partial y} v - u \frac{\partial C v}{\partial y} + B \frac{\partial u}{\partial x} v - u \frac{\partial B v}{\partial x} + u E v. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

M ist der zu L adjungierte Differential-Ausdruck. Wir nennen die zweikomponentige Größe $S = S_x, S_y$ den „Stromvektor". Für diesen gilt, wenn u eine Lösung von $L(u) = 0$, v eine solche von $M(v) = 0$ ist, nach (2) der „Erhaltungssatz"

$$\operatorname{div} S = 0. \tag{5}$$

Die Beziehung zwischen ursprünglicher und adjungierter Gleichung ist reziprok, wie unmittelbar aus der Definition (2) folgt. Ist also M der adjungierte Ausdruck zu L, so ist auch L der adjungierte zu M.

Ist $M = L$, so heißt der Ausdruck selbstadjungiert. Die Bedingungen dafür lauten, wie man durch Ausrechnung von (3) und Vergleich mit (1) unmittelbar erkennt:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial A}{\partial x} + \dfrac{\partial B}{\partial y} = D, \quad \dfrac{\partial B}{\partial x} + \dfrac{\partial C}{\partial y} = E, \\ \dfrac{\partial^2 A}{\partial x^2} + 2\dfrac{\partial^2 B}{\partial x\, \partial y} + \dfrac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \dfrac{\partial D}{\partial x} + \dfrac{\partial E}{\partial y}. \end{cases} \tag{6}$$

Dieser Fall liegt z. B. bei dem Potential-Ausdruck $L(u) = \Delta u$ vor, wo $A = C = 1$, $B = D = E = F = 0$ und $S = v \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} v$ wird.

Durch Integration von (2) über ein beliebiges Gebiet σ der xy-Ebene mit der Berandung s entsteht die verallgemeinerte Form des Greenschen Satzes[1]):

$$\int \{v L(u) - u M(v)\}\, d\sigma = \int S_n\, d s, \tag{7}$$

wo S_n die (nach außen positiv gerechnete) Normal-Komponente des Vektors S gegen die Randkurve s bedeutet.

Wir erhalten eine zweite Form des verallgemeinerten Greenschen Satzes, wenn wir Gl. (1) nach Multiplikation mit v durch einmaliges (nicht wie oben durch zweimaliges) Überschieben der Differentiationen umformen:

$$\begin{cases} v L(u) + \Lambda = \operatorname{div} P, \\ \Lambda = \dfrac{\partial u}{\partial x}\left(\dfrac{\partial A v}{\partial x} + \dfrac{\partial B v}{\partial y}\right) + \dfrac{\partial u}{\partial y}\left(\dfrac{\partial B v}{\partial x} + \dfrac{\partial C v}{\partial y}\right) + u\left(\dfrac{\partial D v}{\partial x} + \dfrac{\partial E v}{\partial y} - F v\right), \\ P_x = v\left(A \dfrac{\partial u}{\partial x} + B \dfrac{\partial u}{\partial y} + D u\right), \quad P_y = v\left(B \dfrac{\partial u}{\partial x} + C \dfrac{\partial u}{\partial y} + E u\right). \end{cases} \tag{8}$$

Ebenso entsteht, wenn man von dem adjungierten Ausdruck $M(v)$, Gl. (3), ausgeht (die Umformung durch Überschieben wird hier nur an den ersten drei Summanden ausgeführt):

$$\begin{cases} u M(v) + \Lambda = \operatorname{div} Q, \\ Q_x = u\left(\dfrac{\partial (A v)}{\partial x} + \dfrac{\partial (B v)}{\partial y}\right), \quad Q_y = u\left(\dfrac{\partial (B v)}{\partial x} + \dfrac{\partial (C v)}{\partial y}\right). \end{cases} \tag{9}$$

Λ hat hier dieselbe Bedeutung wie in (8) und ist ein bilinearer Ausdruck in u, v

---

[1]) Wegen der Verwendung dieses Satzes für die allgemeine Theorie der Randwertaufgaben (Eindeutigkeit der Lösungen, Darstellung durch eine Greensche Funktion) vgl. Enzykl. d. math. Wiss. II, 1, S. 513.

und deren Ableitungen, der den beiden Differential-Ausdrücken L und M gleichzeitig zugeordnet ist.

Nun integriere man (8) und (9) über ein geschlossenes Gebiet σ in der xy-Ebene mit der Berandung s und der äußeren Normalen n:

$$(10) \qquad \begin{cases} \int v\,L\,(u)\,d\,\sigma + \int \Lambda\,d\,\sigma = \int P_n\,d\,s, \\ \int u\,M\,(v)\,d\,\sigma + \int \Lambda\,d\,\sigma = \int Q_n\,d\,s. \end{cases}$$

Dieses Gleichungspaar stellt die gesuchte zweite Form des Greenschen Satzes dar. Ist $M = L$, liegt also der Fall der Selbstadjunktion vor, so reduziert sich das Gleichungspaar auf eine Gleichung. Dann wird Λ in u und v symmetrisch, weil man wegen (6) schreiben kann:

$$(11) \qquad \begin{cases} \Lambda = A\,\dfrac{\partial u}{\partial x}\dfrac{\partial v}{\partial x} + B\left(\dfrac{\partial u}{\partial x}\dfrac{\partial v}{\partial y} + \dfrac{\partial u}{\partial y}\dfrac{\partial v}{\partial x}\right) + C\,\dfrac{\partial u}{\partial y}\dfrac{\partial v}{\partial y} \\ \qquad + D\,\dfrac{\partial u v}{\partial x} + E\,\dfrac{\partial u v}{\partial y} - F\,u\,v. \end{cases}$$

Gleichzeitig wird, wie man ebenfalls nach (6) zeigt, $Q\,(u, v) = P\,(v, u)$. Die beiden Gln. (10) unterscheiden sich dann nur durch die Vertauschung von u mit v. Im Falle der selbst-adjungierten Potentialgleichung ($A = C = 1$, $B = D = E = F = 0$, s. oben) erhält man so die wohlbekannte Greensche Gleichung:

$$\int v\,\Delta\,u\,d\,\sigma + \int\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial y}\right)d\,\sigma = \int v\,\frac{\partial u}{\partial n}\,d\,s$$

bzw. die durch Vertauschung von u und v daraus entstehende Gleichung.

Wir bilden nun die Variation etwa der ersten unserer beiden Gln. (10), wobei wir u und v im Innern des Integrations-Gebietes um beliebige (stetige, hinreichend kleine) Beträge $\delta\,u$, $\delta\,v$ abändern, am Rande aber u und v nebst ihren ersten Ableitungen festhalten wollen. Wir erhalten:

$$(12) \qquad \delta\int \Lambda\,d\,\sigma = -\int \delta\,v\,L\,(u)\,d\,\sigma - \int v\,L\,(\delta\,u)\,d\,\sigma.$$

Das zweite Integral rechts formen wir nach Gl. (7) um, indem wir dort u durch $\delta\,u$ ersetzen und berücksichtigen, daß dann S_n auf dem Rande verschwindet:

$$\int v\,L\,(\delta\,u)\,d\,\sigma = \int \delta\,u\,M\,(v)\,d\,\sigma.$$

Einsetzen in (12) liefert

$$(13) \qquad \delta\int \Lambda\,d\,\sigma = -\int \delta\,v\,L\,(u)\,d\,\sigma - \int \delta\,u\,M\,(v)\,d\,\sigma.$$

Auf dasselbe Resultat führt die Variation der zweiten Gl. (10).

Aus (13) folgt: Die Variations-Forderung

$$(14) \qquad \delta\int \Lambda\,d\,\sigma = 0$$

zieht wegen der Willkür von $\delta\,u$ und $\delta\,v$ im ganzen Innern des Integrations-Gebietes die Erfüllung der beiden Differentialgleichungen nach sich

$$(14\text{a}) \qquad L\,(u) = 0, \quad M\,(v) = 0.$$

Der Sachverhalt ist ähnlich wie in der klassischen Mechanik, wo das Hamiltonsche Variations-Prinzip den mechanischen Differentialgleichungen äquivalent ist.

Schrödinger hat an die Spitze seiner ersten Note das Variations-Prinzip gestellt:

$$(15)\qquad \delta\int A\,d\tau = 0,\quad A = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(W - V)\,\psi^2;$$

(15) geht aus (14) hervor, wenn man $u = v = \psi$ setzt, die z-Koordinate hinzufügt und von der Vereinfachung in (11) für die in der Wellenmechanik vorliegende Selbst-Adjunktion Gebrauch macht, wobei überdies $A = C = 1$, $B = D = E = 0$ wird.

Man kann mit Schrödinger[1]) dem Variations-Prinzip (15) noch die folgende, befriedigendere Form geben:

$$(15a)\qquad \delta\int H\,d\tau = 0,\quad H = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2\right] + V\psi^2$$

mit der Normierungsbedingung

$$(15b)\qquad \int\psi^2\,d\tau = 1.$$

Indem man einen Lagrangeschen Multiplikator einführt, der hier $-W$ heißen möge, kann man (15a, b) zusammenfassen zu

$$(16)\qquad \delta\int(H - W\psi^2)\,d\tau = 0,$$

was mit (15) bis auf den belanglosen konstanten Faktor $\hbar^2/2m$ identisch ist. Die Form (15a) des Variations-Prinzips ist befriedigender als (15), weil darin der Eigenwert W nicht vorkommt, sondern durch den Variations-Prozeß selbst als Multiplikator bestimmt wird.

Wir haben in (15a) das Symbol H benutzt, um an die „Hamiltonsche Funktion", also an die Gesamtenergie $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ zu erinnern. Das in (15a) vorkommende $\int H\,d\tau$ ist nämlich identisch mit dem wellenmechanischen Mittelwert $\overline{H}$ des Hamilton-Operators H, wie aus Gl. (III. 2. 13) mit $u = u^* = \psi$ unmittelbar durch partielle Integration hervorgeht. Gl. (16) besagt also, daß, mit der Wellenfunktion ψ gebildet, die Gesamtenergie den kleinsten Wert annimmt, der mit der Normierungs-Bedingung verträglich ist. Dieser Satz gilt offenbar nicht nur für den hier betrachteten Fall des einzelnen Elektrons, sondern auch für ein beliebiges Mehrelektronen-System. Davon wird in Kap. X, § 1 Gebrauch gemacht, wo wir die außerordentlich erfolgreiche Hylleraassche Methode zur Berechnung der Helium-Terme zu besprechen haben werden. Sie besteht gerade darin, das Minimum (bzw. die Extremalwerte) von (15a) numerisch zu bestimmen und dadurch den Eigenwert des Grundterms (bzw. der höheren Terme) zu gewinnen.

---

[1]) Am Schluß der ersten Note, sowie Ann. d. Phys. **79**, 734 (1926); vgl. insbesondere S. 747.

5. Über Multipol-Strahlung. Zu Kap. I, § 8 und Kap. II, § 6 und 7

In Kap. I, S. 65, haben wir unterschieden zwischen der (gewöhnlich allein berücksichtigten) Dipolstrahlung und den höheren Strahlungsarten, die man Quadrupol-, Oktupol-, allgemein Multipol-Strahlung nennt. Wie wir zeigen werden, sondert sich jede Stufe dieser Strahlungen theoretisch noch in einen elektrischen und einen magnetischen Anteil.

In dem folgenden Teil I geben wir eine Zusammenstellung über die tatsächlichen Verhältnisse bei der Multipol-Strahlung, ihre Auswahlregeln und Intensitat, und diskutieren insbesondere die Bedingungen, die für die Beobachtung der Quadrupol-Strahlung, sei es kosmisch oder irdisch, günstig sind. In Teil II tragen wir dann die theoretische Begründung dieser Tatsachen nach.

I. Bericht über die Tatsachen der Multipol-Strahlung.

Ia) Auswahlregeln für die elektrische Multipol-Strahlung bei einem Leuchtelektron. In Kap. II, § 5 und 10, haben wir als Auswahlregel für die elektrische Dipolstrahlung bei einem Leuchtelektron (Wasserstoff, Alkalien) gefunden:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1. \tag{1}$$

Die entsprechenden Regeln lauten bei der elektrischen Quadrupolstrahlung

$$\Delta l = 0, \pm 2, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2. \tag{2}$$

Dies verallgemeinert sich für die elektrische Oktupolstrahlung zu

$$\Delta l = \pm 1, \pm 3, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3. \tag{2a}$$

Ziehen wir auch den Spin mit in Betracht, so gilt für das Gesamtmoment j von Umlauf und Spin bei der elektrischen Dipolstrahlung die Regel

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (0 \rightarrow 0 \text{ verboten}). \tag{3}$$

An deren Stelle tritt bei der elektrischen Quadrupolstrahlung

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (0 \rightarrow 0, \tfrac{1}{2} \rightarrow \tfrac{1}{2}, 0 \rightleftarrows 1 \text{ verboten}). \tag{4}$$

Ib) Allgemeine Auswahlregeln. Bei den Atomen mit mehreren Leuchtelektronen und bei Dipolstrahlung gilt die Laportesche Regel, vgl. Bd. I, S. 481, insbes. Anm. 3: Die Terme des Atoms zerfallen in zwei Klassen, die wir gerade und ungerade Terme nennen wollen. Erlaubte Übergänge sind dann die zwischen einem geraden und einem ungeraden Term, oder umgekehrt. An Stelle dieser Regel tritt bei der elektrischen Quadrupolstrahlung: Erlaubte Übergänge sind die zwischen je zwei geraden oder je zwei ungeraden Termen. Bei der Oktupol-Strahlung verlangt die Regel wieder Kombination von geraden mit ungeraden Termen; entsprechend abwechselnd bei höheren Multipol-Strahlungen.

Die Regeln (3) bzw. (4) gelten bei Mehr-Elektronen-Systemen für das gesamte Impulsmoment J aller Elektronen-Umläufe und Elektronen-Spins.

Ic) Besondere Regeln bei der Russell-Saunders-Koppelung. Hier lassen sich die Umlaufs-Momente l_i vektoriell zu einem resultierenden L und

die Spin-Momente s_i algebraisch zu einem resultierenden S vereinen, vgl. Bd. I, S. 478 oder 508. Es gilt dann für die elektrische Dipolstrahlung nach Bd. I, S. 481

(5) $\Delta L = 0, \pm 1, \quad (0 \rightarrow 0 \text{ verboten}), \quad \Delta S = 0,$

dagegen für die elektrische Quadrupol-Strahlung

(6) $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (0 \rightarrow 0 \text{ verboten}), \quad \Delta S = 0.$

Id) Auswahlregeln für die magnetische Dipolstrahlung. An die Stelle von (1) tritt hier die Regel

(7) $\Delta l = 0, \quad \Delta m = 0, \pm 1.$

Die Regel (3) bleibt erhalten. Bezüglich der allgemeinen Laporteschen Regel verhält sich die magnetische Dipol-Strahlung wie die elektrische Quadrupol-Strahlung, d. h. es konnen nur Terme der gleichen Klasse miteinander kombinieren. Indessen ist zu betonen, daß bei einem Leuchtelektron zu den Auswahlregeln (7) als notwendige Folge derselben die Bedingung

(8) $\Delta n = 0$

hinzutritt, die zur Folge hat, daß es sich hier überhaupt um keinen Elektronensprung, also auch um keine Energie-Ausstrahlung handelt. Dasselbe gilt bei mehreren Leuchtelektronen im Falle der Russell-Saunders-Koppelung. Magnetische Dipol-Strahlung ist also nur bei komplizierteren Koppelungs-Verhältnissen zu erwarten. Die Linie $\lambda = 4618$ im Pb I-Spektrum scheint ein gesichertes Beispiel magnetischer Dipol-Strahlung zu sein[1]).

Ie) Typische Beispiele aus der Astrophysik. Wir prüfen diese allgemeinen und besonderen Regeln an dem Beispiel der Fign. 116, 115 aus Bd. I, S. 476, 474, welche die grüne Nordlichtlinie $\lambda = 5577{,}3$ und die Nebulium-Linien $\lambda = 5006{,}8$ und $\lambda = 4958{,}9$ enthalten; sie gehören bzw. zum Spektrum von O I und O III. In beiden Figuren entsprechen die drei eingezeichneten Terme ^1S, ^1D, ^3P der gleichen Konfiguration, $l_1 = l_2 = 1$, vgl. Bd. I, S. 484, und zwar handelt es sich bei O III um zwei vorhandene, bei O I um zwei zur vollen L-Schale fehlende Elektronen. Alle drei Terme sind im Sinne der Laporteschen Regel gerade Terme mit $\Sigma l_i = 2$. Elektrische Dipol-Übergänge sind zwischen ihnen verboten, Quadrupol-Übergänge erlaubt. Bekanntlich nennt man solche Zustände, von denen aus das Atom durch Dipolstrahlung nicht in tiefere Zustände übergehen kann, metastabil (stabil nur dann, wenn es sich im besonderen um den tiefsten Zustand selbst handelt). Auch der Quantensprung $\Delta J = 2$, bei der Nordlichtlinie, Übergang $^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$, der bei Dipol-Strahlung, Gl. (3), verboten ist, weist auf Quadrupol-Strahlung hin. Andrerseits zeigt der Interkombinations-Charakter der Nebulium-Linien, $^1D_2 \rightarrow {}^3P_{2,1}$ an, daß in diesem Falle bereits eine Abweichung von der reinen Russell-Saundersschen

1) J. Blaton und H. Niewodniczanski, Phys. Rev. **45**, 64 (1934). Wegen der für den Strahlungs-Charakter entscheidenden Prüfung der Linie im Zeeman-Effekt vgl. H. Niewodniczanski, C. R. (Paris) **198**, 2159 (1934).

Koppelung infolge einer $L-S$-Wechselwirkung besteht. (Bei der reinen Russell-Saunders-Koppelung sollte ja $\Delta S = 0$ sein, während bei den Nebulium-Linien $\Delta S = 1$ ist.) Wir werden unter I h) sehen, daß der Quadrupol-Charakter der Nordlicht-Linie durch ihren Zeeman-Effekt direkt bestätigt ist.

I f) Intensitäts-Verhältnis zwischen Dipol- und Quadrupol-Strahlung. Die Intensität einer Emissions-Linie wird bestimmt durch die Übergangs-Wahrscheinlichkeit, d. h. die Anzahl der Übergänge, vom oberen zum unteren Niveau, die das Atom pro Zeiteinheit im stationären Zustand (bei entsprechender Wieder-Auffüllung des oberen Niveaus) durchschnittlich ausführt. Die reziproke Übergangs-Wahrscheinlichkeit, die hiernach die Dimension einer Zeit hat, wird als Lebensdauer des oberen Zustandes bezeichnet, wobei man unterstellt, daß außer nach dem betrachteten unteren Zustand keine anderen Übergangsmöglichkeiten bestehen.

Die Übergangs-Wahrscheinlichkeit für elektrische Quadrupol-Linien ist, an schematischen Modellen gerechnet, etwa 10^6mal kleiner als bei Dipol-Linien. Dieses Verhältnis 10^6 zwischen Linien, die nach den Dipol-Auswahlregeln erlaubt und verboten sind, wird bei den Absorptions-Linien der Alkalien (erlaubte Linien $s \rightarrow p$, verbotene $s \rightarrow d$) experimentell bestätigt. Die Übergangs-Wahrscheinlichkeiten der (kaum beobachtbaren) elektrischen Oktupol-Linien sind erwartungsgemäß wieder um den Faktor 10^6 gegenüber der Quadrupol-Strahlung geschwächt.

Die magnetische Dipolstrahlung kann, wie wir sahen, nach der allgemeinen Laporteschen Regel in Gemeinschaft mit der elektrischen Quadrupolstrahlung auftreten. Das Intensitäts-Verhältnis beider hängt von den besonderen Koppelungs-Verhältnissen ab. Wenn die magnetische Dipolstrahlung nicht, wie bei der Russell-Saunders-Koppelung oder wie beim Ein-Elektronensystem unterdrückt wird, kann sie sogar die elektrische Quadrupol-Strahlung an Intensität übertreffen. Dies ist z. B. bei den Nebulium-Linien der Fall nach einer eingehenden Untersuchung von Condon[1]), welche alle in der Astrophysik wichtigen, aus magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupol-Strahlung gemischten Vorkommen umfaßt.

Unsere Größenangaben beziehen sich auf das sichtbare Gebiet. Im Röntgengebiet tritt die Kernladungszahl Z (eigentlich Z_{eff}) als bestimmender Faktor hinzu und begünstigt bei den schweren Atomen das Auftreten von Quadrupol-Linien. Es zeigt sich nämlich, daß die Quadrupol-Strahlung mit Z^8, die Dipol-Strahlung mit Z^6 geht. Daraus erklärt sich, daß manche Übergänge, die die gewöhnlichen Dipol-Auswahlregeln verletzen, bei schweren Atomen, wenn auch in kleiner Intensität, beobachtet werden[2]). Bei der Kern-γ-Strahlung werden die Quadrupol-Übergänge sogar ebenso stark wie die Dipol-Übergänge.

---

[1]) E. U. Condon, Astrophys. J. **79**, 217 (1934).

[2]) Vgl. insbesondere die systematischen Untersuchungen von E. Segrè, Acc. dei Lincei, **14**, December 1931; **16**, November 1932.

Ig) Bedingungen für die Beobachtbarkeit der Quadrupol-Strahlung. Mit Bowen[1]) setzen wir die Intensität der fraglichen Emission in folgender Form an:

$$J = N h \nu \frac{A_1}{A_1 + A + B + C}. \tag{9}$$

Hier ist

N die Zahl der Atome, die pro sec in den Anfangszustand des fraglichen Emissions-Prozesses gelangen,

$h\nu$ die Energie der elementaren Emission,

A_1 die Übergangs-Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß,

A die Übergangs-Wahrscheinlichkeit für alle anderen Sprünge, die von dem gegebenen Anfangszustand aus spontan möglich sind,

B die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom aus dem Anfangszustande durch Stöße erster oder zweiter Art von seiten anderer Atome oder Elektronen des leuchtenden Gases entfernt wird,

C die Wahrscheinlichkeit der Absorption von Lichtquanten.

Bei den Absorptions-Prozessen C und den Stoßen erster Art geht das Atom in höhere Energie-Zustände über, bei den Stoßen zweiter Art und den Prozessen A in tiefere. Das Verhältnis $A_1 : (A_1 + A + B + C)$ bedeutet die Anzahl der für die Emission $h\nu$ günstigen Fälle geteilt durch die Anzahl aller Fälle. Man sieht sofort: Soll A_1 zu einer Quadrupol-Strahlung gehören und kommt unter den Prozessen A eine Dipol-Strahlung vor, so ist dieses Verhältnis merklich gleich Null, weil dann A im Nenner etwa 10^6mal größer als der Zähler A_1 ist. Das heißt aber: Soll eine Quadrupol-Strahlung beobachtbar sein, so muß ihr Anfangszustand ein metastabiler Zustand sein. Wie wir unter Id) sahen, ist diese Bedingung in unseren astrophysikalischen Beispielen erfüllt. Man sieht ferner: Zur Beobachtbarkeit einer Quadrupol-Emission ist es nötig, daß die Dichte der leuchtenden Atome und zugleich die Strahlungsdichte sehr gering ist. Anderenfalls würden die Addenden B und C im Nenner von (7) die Intensität zu sehr schwächen. Diese Bedingungen sind in idealer Weise bei den planetarischen Nebeln erfüllt (Nebulium-Linien), wo die mittlere Stoßzeit der Partikeln zu etwa einer Minute berechnet und die Strahlungsdichte etwa 10^{-6} der Sonnenstrahlung an deren Oberfläche ist. Dieselben Bedingungen sind auch erfüllt in den obersten Schichten der Erd-Atmosphäre (Nordlicht-Linie).

Ih) Der Zeeman-Effekt der Quadrupol-Linien. Wir beschränken uns auf den normalen Zeeman-Effekt, also auf Singulett-Kombinationen. In Fig. 56a) ist das wohlbekannte Zeeman-Bild der Dipol-Strahlung dargestellt

[1]) J. S. Bowen, Forbidden Lines. Rev. Mod. Phys. **8**, 55 (1937). Auch in den vorangehenden Nrn. sind wir diesem maßgebenden Bericht über das Tatsachen-Material der Multipol-Strahlung gefolgt. Man vgl. auch die kritischen Bemerkungen hierzu von D. H. Menzel, Nature **142**, 644, 1938.

übereinstimmend mit Bd. I, S. 348, und zwar im Quer-Effekt (Beobachtung transversal zu den magnetischen Kraftlinien) und im Längs-Effekt (Beobachtung longitudinal). Daneben ist in Fig. 56 b der Zeeman-Effekt der elektrischen Quadrupol-Strahlung eingezeichnet. Man sieht: Der Längs-Effekt ist bei beiden der gleiche, der Quer-Effekt aber wesentlich verschieden. Die σ-Komponenten (senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien polarisiert) haben im Quadrupol-Falle doppelt-normale Aufspaltung, die π-Komponenten (parallel polarisiert) einfach-normale Aufspaltung. Die Mittelkomponente, am Orte der unzerlegten ursprünglichen Linie, die im Dipol-Falle π-Komponente ist, fehlt im Quadrupol-Falle. Unsere Figuren zeigen auch das Zeeman-Bild bei Beobachtung unter 45⁰ gegen die magnetischen Kraftlinien: Die Mittelkomponente ist beidemal π-polarisiert, bei der Quadrupol-Strahlung erscheinen in einfach-normaler Aufspaltung σ-Komponenten, in doppelt normaler Aufspaltung elliptisch-polarisierte Komponenten; bei der Dipol-Strahlung treten letztere in einfach-normaler Aufspaltung auf.

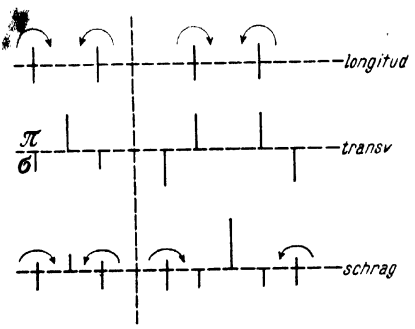


Fig. 56 a Dipolstrahlung. Fig. 56 b Quadrupolstrahlung.

π-Komponenten nach oben, σ-Komponenten nach unten aufgetragen. Die Bogen deuten in der ersten Zeile zirkulare, in der dritten elliptische Schwingungen an.

Dieser von Rubinowicz theoretisch vorausgesagte Zeeman-Effekt der Quadrupol-Strahlung ist von Frerichs und Campbell an der Nordlicht-Linie in allen Einzelheiten bestätigt worden[1]). Auch der anomale Zeeman-Effekt der Alkalien läßt sich theoretisch berechnen und ist an der Quadrupol-Kombination ($s\,d$) bei Kalium beobachtet[2]).

Ii) Über die Beobachtbarkeit der Nordlicht-Linie im Laboratorium. Die experimentelle Realisierung der Nordlicht-Linie verdankt man einer klassischen Untersuchung von Mc Lennan, Mc Leod und Mc Quarrie[3]). Als Gasfüllung wurde wenig Sauerstoff mit viel Edelgas benutzt. Da die niedrigste Anregungs-Energie der Edelgase oberhalb von 10 Volt liegt, die Anregungs-Energie des Sauerstoff-Atoms für den Anfangszustand S der Nordlicht-Linie

[1]) R. Frerichs und J. S. Campbell, Phys. Rev. **36**, 151, 1460 (1930).

[2]) E. Segrè, Zeitschr. f. Phys. **66**, 827 (1930); E. Segrè und C. J. Bakker, ebenda **72**, 724 (1931). Vgl. hierzu auch Bd. I, S. 398, Anm. 2) und 3).

[3]) J. C. Mc Lennan, J. H. Mc Leod, W. C. Mc Quarrie, Proc. Roy Soc. **114**, 1 (1927). Vgl. auch J. C. Mc Lennan und G. M. Shrum, ebenda **106**, 138 (1924).

aber nur 5,3 Volt beträgt, kann diese letztere Energie bei Zusammenstößen mit dem Edelgas nicht abgegeben werden. Der Anfangszustand des Sauerstoff-Atoms ist also, nachdem er einmal durch Elektronenstoß geeigneter Spannung (Stoß erster Art) angeregt ist, metastabil nicht nur gegenüber den tieferen Zuständen des Sauerstoff-Atoms, sondern auch gegenüber den Zusammenstößen mit den Edelgas-Atomen; diese letzteren erfolgen daher nicht als Stöße zweiter Art, sondern als elastische Stöße. Andrerseits werden die Zusammenstöße zwischen den Sauerstoff-Atomen, die zur Bildung von Sauerstoff-Molekülen führen könnten, unschädlich gemacht durch die geringe Konzentration des Sauerstoffs, diejenigen mit der Röhrenwand durch die hohe Konzentration des Edelgases. Daß im Verfolg dieser Untersuchung die kanadischen Forscher nicht schon selbst die Quadrupol-Natur der Nordlicht-Linie durch ihren Zeeman-Effekt feststellen konnten, lag nur daran, daß sie ihre Beobachtungen auf den longitudinalen Effekt beschränkten[1], der ja, vgl. Fig. 56, für Quadrupol- und Dipol-Linien derselbe ist, und daß ihnen damals die Anleitung durch die Rubinowiczsche Theorie noch fehlte.

II. Theorie der Multipol-Strahlung.

In diesem zweiten Teil leiten wir die Hauptresultate der grundlegenden Arbeiten von A. Rubinowicz[2]) ab. Eine gewisse Vereinfachung gegenüber diesen erzielen wir dadurch, daß wir bei der Berechnung der Ausstrahlung durchweg den wellenmechanischen Ansatz für Strom und Dichte benutzen[3]), nach welchem diese Größen die periodische Zeitabhängigkeit $\exp(-i\omega t)$ haben, während bei der ursprünglichen halbklassischen Behandlung der Ausstrahlung die Zeitabhängigkeit beliebig gelassen wurde.

IIa) Die verschiedenen Bestandteile der Multipol-Strahlung. Zerlegung des zweiten Bestandteiles in elektrische Quadrupol- und magnetische Dipol-Strahlung. Wir gehen aus von der Darstellung des Feldes in (I. 8. 21)

$$(1) \qquad \mathfrak{E} = \frac{i\omega}{c^2 R}\, e^{-i\omega\left(T-\frac{R}{c}\right)} \int \mathfrak{i}_\perp\, e^{-\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})}\, d\tau + \text{Conj.}, \qquad \mathfrak{H} = [\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}]$$

und zerlegen sie durch die Entwicklung (I. 8. 22)

$$(1a) \qquad e^{-\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})} = 1 - \frac{i\omega}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) + \frac{1}{2}\left(\frac{i\omega}{c}\right)^2 (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})^2 + \cdots$$

in ein erstes Glied, die Dipol-Strahlung, und in ein zweites, drittes ... Glied.

---

[1]) J. C. McLennan, J. H. McLeod und R. Ruedy, Phil. Mag. 6, 558 (1928).

[2]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von A. Rubinowicz und J. Blaton, Die Quadrupol-Strahlung, in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XI, Berlin 1932.

[3]) Dieselbe Vereinfachung bei J. Blaton, Acta Phys. Polonica, 6, 256 (1937).

Die Dipolstrahlung wird in ein gewöhnliches „Matrixelement erster Ordnung" umgeformt:

(2) $$\vec{M} = \int \varrho\, \mathfrak{r}\, d\tau.$$

Nach (I. 8. 16) hat man nämlich

$$\int \mathfrak{j}_\perp\, d\tau = -i\omega M_\perp,$$

wo $M_\perp$ die Komponente des Matrixelementes $\vec{M}$ senkrecht zur Beobachtungs-Richtung $\mathfrak{n}$ bedeutet. Für die Dipol-Strahlung gilt dann nach (1) und (1a)

(3) $$\left.\begin{matrix}\mathfrak{E}\\ \mathfrak{H}\end{matrix}\right\} = \frac{\omega^2}{c^2 R} \exp\left\{-i\omega\left(T - \frac{R}{c}\right)\right\} \left\{\begin{matrix}M_\perp\\ [\mathfrak{n}\, M]\end{matrix}\right. + \text{Conj.}$$

Wir gehen zum zweiten Glied der Entwicklung über. Für dieses hat man zunächst nach (1) und (1a):

(4) $$\mathfrak{E} = \frac{\omega^2}{c^3 R} \exp\left\{-i\omega\left(T - \frac{R}{c}\right)\right\} \int \mathfrak{j}_\perp (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\, d\tau + \text{Conj.}$$

Da $\mathfrak{n}$ konstant ist, kommt es bei der Integration auf das Produkt $\mathfrak{j}\,\mathfrak{r}$ an, welches durch seine verschiedenen Komponenten $\mathfrak{j}_i\, \mathfrak{r}_k$ einen Tensor zweiten Ranges a_{ik} konstituiert. Wir zerlegen ihn in einen symmetrischen und antisymmetrischen Bestandteil, indem wir setzen

(5) $$a_{ik} = \mathfrak{j}_i\, \mathfrak{r}_k = b_{ik} + c_{ik} \ldots \left\{\begin{matrix} b_{ik} = \frac{1}{2}(\mathfrak{j}_i \mathfrak{r}_k + \mathfrak{j}_k \mathfrak{r}_i),\\ c_{ik} = \frac{1}{2}(\mathfrak{j}_i \mathfrak{r}_k - \mathfrak{j}_k \mathfrak{r}_i).\end{matrix}\right.$$

Wir setzen wie in (I. 8. 20a)

(5a) $$\mathfrak{j}_\perp = \mathfrak{j} - (\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}$$

und zerlegen den rechts stehenden Vektor in seine Komponenten nach den Koordinaten-Achsen. Die $i$te Komponente des Integranden von (4) lautet dann

(6) $$\{\mathfrak{j}_i - (\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}_i\}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) = \mathfrak{j}_i\, \mathfrak{r}_k\, \mathfrak{n}_k - \mathfrak{j}_m\, \mathfrak{n}_m\, \mathfrak{n}_i\, \mathfrak{r}_k\, \mathfrak{n}_k,$$

wobei wir auf der rechten Seite die Summenzeichen über k und m weggelassen haben.

S y m m e t r i s c h e r B e s t a n d t e i l = e l e k t r i s c h e Q u a d r u p o l - S t r a h l u n g. Wir erhalten den symmetrischen Bestandteil der Strahlung, wenn wir auf der rechten Seite von (6) $\mathfrak{j}_i\, \mathfrak{r}_k$ und $\mathfrak{j}_m\, \mathfrak{r}_k$ ersetzen durch b_{ik} bzw. b_{mk}, also den antisymmetrischen Teil c_{ik} bzw. c_{mk} von (5) weglassen. Dadurch entsteht aus (6)

(6a) $$b_{ik}\, \mathfrak{n}_k - b_{mk}\, \mathfrak{n}_m\, \mathfrak{n}_i\, \mathfrak{n}_k$$

oder, mit Rücksicht auf die Bedeutung von b in (5),

(6b) $$\left\{\begin{matrix} \frac{1}{2}(\mathfrak{j}_i\, \mathfrak{r}_k\, \mathfrak{n}_k & + \mathfrak{j}_k\, \mathfrak{r}_i\, \mathfrak{n}_k),\\ -\frac{1}{2}(\mathfrak{j}_m\, \mathfrak{r}_k\, \mathfrak{n}_m\, \mathfrak{n}_i\, \mathfrak{n}_k & + \mathfrak{j}_k\, \mathfrak{r}_m\, \mathfrak{n}_m\, \mathfrak{n}_i\, \mathfrak{n}_k).\end{matrix}\right.$$

Wir fassen die untereinander stehenden Glieder zusammen, indem wir aus den ersten den Faktor $\mathfrak{r}_k\, \mathfrak{n}_k = (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})$, aus den zweiten den Faktor $\mathfrak{j}_k\, \mathfrak{n}_k = (\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})$ herausziehen und in den übrigbleibenden Faktoren auf die Schreibweise $\mathfrak{j}_m\, \mathfrak{n}_m = (\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})$ bzw. $\mathfrak{r}_m\, \mathfrak{n}_m = (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})$ zurückgehen. Das Resultat ist

(6c) $$\frac{1}{2}(\mathfrak{j}_i - (\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}_i)(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) + \frac{1}{2}(\mathfrak{r}_i - (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{n}_i)(\mathfrak{j}\,\mathfrak{n}).$$

Diese Umformung gilt für jeden Index i, also auch, bei Weglassung des Index, für die betreffende Vektorgröße. Indem wir Gl. (5b) für $\mathfrak{j}$ und ebenso für $\mathfrak{r}$ benutzen, können wir statt (6c) schreiben:

$$\tag{6d} \tfrac{1}{2}\{\mathfrak{j}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) + \mathfrak{r}(\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\}_\perp .$$

Einsetzen in (4) liefert dann als symmetrisierten Teil der Ausstrahlung:

$$\tag{7} \mathfrak{E} = \frac{1}{2}\frac{\omega^2}{c^3 R}\exp\left\{-i\omega\left(T-\frac{R}{c}\right)\right\}\int\{\mathfrak{j}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) + \mathfrak{r}(\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\}_\perp\, d\tau + \text{Conj}.$$

Antisymmetrischer Bestandteil = magnetische Dipol-Strahlung. Dieser Bestandteil entsteht, wenn wir in (6) für $\mathfrak{j}_i\,\mathfrak{r}_k$ den antisymmetrischen Teil c_{ik} einsetzen und den symmetrischen b_{ik} unterdrücken. Statt (6a) hat man also

$$\tag{8} c_{ik}\,\mathfrak{n}_k - c_{mk}\,\mathfrak{n}_m\,\mathfrak{n}_i\,\mathfrak{n}_k .$$

Hier verschwindet aber das zweite Glied, weil es bei Vertauschung der Summations-Indizes m, k das Vorzeichen wechselt. Der Ausdruck (8) reduziert sich also auf das erste Glied und lautet mit Rücksicht auf (5)

$$\tag{8a} c_{ik}\,\mathfrak{n}_k = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{j}_i\,\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_i\,\mathfrak{j}_k)\,\mathfrak{n}_k .$$

Da dies für $i = k$ verschwindet, beschränkt sich die Summation nach k auf die Werte $i+1$ und $i-1$. Dadurch entsteht aus (8a)

$$\tag{8b} \begin{aligned} &\tfrac{1}{2}\left\{(\mathfrak{j}_i\,\mathfrak{r}_{i+1} - \mathfrak{r}_i\,\mathfrak{j}_{i+1})\,\mathfrak{n}_{i+1} + (\mathfrak{j}_i\,\mathfrak{r}_{i-1} - \mathfrak{r}_i\,\mathfrak{j}_{i-1})\,\mathfrak{n}_{i-1}\right\} \\ &= \tfrac{1}{2}\left\{[\mathfrak{j}\,\mathfrak{r}]_{i-1}\,\mathfrak{n}_{i+1} + [\mathfrak{r}\,\mathfrak{j}]_{i+1}\,\mathfrak{n}_{i-1}\right\} = \tfrac{1}{2}\left[[\mathfrak{r}\,\mathfrak{j}]\,\mathfrak{n}\right]_i . \end{aligned}$$

Der hierdurch definierte Vektor ist, wie es sein muß, senkrecht zu $\mathfrak{n}$. Indem wir ihn an Stelle von $\mathfrak{j}_\perp(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})$ in (4) eintragen, erhalten wir als antisymmetrischen Bestandteil der Strahlung:

$$\tag{9} \mathfrak{E} = -\frac{\omega^2}{c^3 R}\exp\left\{-i\omega\left(T-\frac{R}{c}\right)\right\}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{M}] + \text{Conj}$$

mit der Abkürzung

$$\tag{9a} \mathfrak{M} = \int \tfrac{1}{2}[\mathfrak{r}\,\mathfrak{j}]\, d\tau .$$

Wir wollen auch die magnetische Feldstärke dieser Strahlung hinschreiben. Hier tritt nach (1) das Produkt auf:

$$\left[\mathfrak{n}\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{M}]\right] = -\left(\mathfrak{M} - \mathfrak{n}(\mathfrak{n}\,\mathfrak{M})\right) = -\mathfrak{M}_\perp \text{ [vgl. (5b)]}.$$

Man hat infolgedessen

$$\tag{9b} \mathfrak{H} = \frac{\omega^2}{c^3 R}\exp\left\{-i\omega\left(T-\frac{R}{c}\right)\right\}\mathfrak{M}_\perp + \text{Conj}$$

Wir vergleichen diese Ergebnisse (9), (9a, b) mit den früheren Ergebnissen für die Dipol-Strahlung (2), (3) und stellen folgendes fest: Von dem Faktor $1/c$ abgesehen, entspricht

$$\tag{10} \begin{array}{ll} \text{unser jetziges} & \mathfrak{H},\ \mathfrak{E},\ \mathfrak{M} \\ \text{dem früheren[1])} & \mathfrak{E},\ -\mathfrak{H},\ \vec{M}. \end{array}$$

[1]) Das negative Vorzeichen bei $\mathfrak{H}$ rührt ersichtlich davon her, daß die Reihenfolge $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{n}$ beim Strahlungs-Prozeß stets ein Rechts-System, unsere jetzige Reihenfolge $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{n}$ also ein Links-System bildet.

Dies Entsprechen zeigt, daß der jetzt in Rede stehende Strahlungs-Vorgang als magnetische Dipolstrahlung aufzufassen ist. In der Tat bedeutet nach einer bekannten Formel der Elektrodynamik $\mathfrak{M}$ in (9a) das magnetische Moment der Strom-Verteilung $\mathfrak{j}$, geradeso wie das Matrixelement M das elektrische Moment der Ladungs-Verteilung ϱ bedeutet.

IIb) Darstellung der Quadrupolstrahlung durch Matrix-Elemente. Wir kehren zur elektrischen Quadrupol-Strahlung zurück und wollen zeigen, daß sich diese durch Matrix-Elemente zweiter Ordnung der Dichte-Verteilung ϱ darstellen läßt, wodurch auch ihre Benennung als elektrische Quadrupol-Strahlung begründet wird.

Wir knüpfen an Gl. (7) an und transformieren das dort vorkommende Integral

$$\int \{\mathfrak{j}\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) + \mathfrak{r}\,(\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\}_\perp \, d\tau. \tag{11}$$

Dabei stützen wir uns auf die Kontinuitats-Gleichung in der Form (14) von S. 62:

$$\operatorname{div}\mathfrak{j} = i\,\omega\,\varrho. \tag{12}$$

Wir multiplizieren beiderseits mit einer Komponente des Tensors zweiten Ranges $\mathfrak{r}_i\,\mathfrak{r}_k$ und integrieren über $d\tau$. Rechts erhalt man

$$i\,\omega\,M_{ik}, \quad M_{ik} = \int \varrho\,\mathfrak{r}_i\,\mathfrak{r}_k\,d\tau. \tag{13}$$

M_{ik} ist Komponente eines Tensors, den wir als „Quadrupol-Moment der elektrischen Dichte-Verteilung" zu klassifizieren haben. Auf der linken Seite von (12) integrieren wir zweimal partiell (man denke z. B. an $\mathfrak{r}_i = x$, $\mathfrak{r}_k = y$) und erhalten

$$\int \operatorname{div}\mathfrak{j}\,\mathfrak{r}_i\,\mathfrak{r}_k\,d\tau = -\int \mathfrak{j}_i\,\mathfrak{r}_k\,d\tau - \int \mathfrak{j}_k\,\mathfrak{r}_i\,d\tau. \tag{14}$$

Multiplizieren wir nun, um zu dem Ausdruck (11) zu gelangen, die rechte Seite von (14) mit $\mathfrak{n}_k$ (unter dem Integralzeichen, da $\mathfrak{n}_k$ konstant ist) und summieren über $k = 1, 2, 3$, so entsteht

$$-\left\{\int \mathfrak{j}\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\,d\tau + \int \mathfrak{r}\,(\mathfrak{j}\,\mathfrak{n})\,d\tau\right\}_k. \tag{15}$$

Dasselbe Verfahren angewandt auf (13) liefert

$$\sum \mathfrak{n}_k\,M_{ik} = \int \varrho\,\mathfrak{r}_i\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\,d\tau. \tag{16}$$

Nach der Kontinuitätsgleichung (12) sind die beiden Ausdrucke (15) und (16) einander gleich. Daraus folgt, wenn wir noch den allgemeinen Index i auf die besondere Richtung $\perp$ spezifizieren, nach (7) und der zweiten Gl. (1):

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{E}\\ \mathfrak{H}\end{matrix}\right\} = \frac{-i\,\omega^3}{2\,c^3}\cdot\frac{1}{R}\exp\left[-i\,\omega\left(T-\frac{R}{c}\right)\right]\left\{\begin{matrix}\int \varrho\,\mathfrak{r}_\perp\,(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r})\,d\tau\\ \int \varrho\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{r}]\,(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r})\,d\tau\end{matrix}\right\} + \text{Conj.} \tag{17}$$

Der Tensor M_{ik} stellt die Gesamtheit der elektrischen Quadrupol-Momente dar, ebensowie der Vektor M_i, Gl. (2), alle möglichen Dipol-Momente enthält. Unsere Strahlung (17) ist also in der Tat als elektrische Quadrupol-Strahlung zu deuten.

Wir verzichten darauf, die dem nächsten Glied der Entwicklung (1a) entsprechende Strahlung zu analysieren, da keine gesicherte Anwendung dafür bekannt ist; wir bemerken nur, daß sie sich aus einer elektrischen Oktupol-Strahlung und einer magnetischen Quadrupol-Strahlung zusammensetzt.

IIc) Auswahlregeln für die Quadrupol-Strahlung bei einem Leuchtelektron. Wir beschreiben den Anfangs- bzw. Endzustand des Überganges durch die Wellenfunktionen

$$\psi_n = \cdots P_l^m (\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}, \qquad \psi_{n'} = \cdots P_{l'}^{m'} (\cos\vartheta)\, e^{im'\varphi} \tag{18}$$

unter Fortlassung der hier belanglosen radialen Bestandteile. Aus der Übergangsdichte

$$\varrho = e\, \psi_n^* \psi_{n'} \tag{18a}$$

folgt der Tensor M_{ik}, Gl. (13), durch Multiplikation mit der quadratischen (sechsgliedrigen) Koordinaten-Matrix $\mathfrak{r}_i \mathfrak{r}_k$. Wir fassen die Komponenten der letzteren bequemerweise in die folgenden drei Paare zusammen:

$$\begin{aligned}
&\text{a)}\quad z^2 = r^2\cos^2\vartheta, \quad x^2 + y^2 = r^2 \sin^2\vartheta,\\
&\text{b)}\quad z\,(x \pm i\,y) = r^2 \cos\vartheta \sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi},\\
&\text{c)}\quad (x \pm i\,y)^2 = r^2 \sin^2\vartheta\, e^{\pm 2i\varphi}.
\end{aligned}$$

Aus ihnen lassen sich offenbar alle Produkte $\mathfrak{r}_i \mathfrak{r}_k$, insbesondere auch die in (17) vorkommenden linear zusammensetzen. Mit Rücksicht auf die im Raum willkürliche Lage der $x\,y\,z$-Achsen haben wir aber bei der Ableitung der Auswahlregeln nicht nur jene besonderen $\mathfrak{r}_i \mathfrak{r}_k$, sondern alle möglichen Produkte, d. h. unsere drei Paare a), b), c) zu untersuchen. Wir fragen zunächst nach den

Auswahlregeln für die Quantenzahl m.

Dabei brauchen wir nur auf die φ-Abhängigkeit zu achten, können also außer der r- auch die ϑ-Abhängigkeit von ψ_n, $\psi_{n'}$ weglassen. Indem wir die drei Paare a), b), c) zusammenfassen, schreiben wir das nach φ genommene Integral des quadratischen Matrix-Elementes

$$\left.\begin{matrix}\text{a)}\\ \text{b)}\\ \text{c)}\end{matrix}\right\} \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} \left\{\begin{matrix}1\\ e^{\pm i\varphi}\\ e^{\pm 2i\varphi}\end{matrix}\right\} d\varphi$$

und sehen sofort: Das Integral verschwindet, es sei denn, daß

$$m' = m, \tag{19a}$$ $$m' = m \pm 1, \tag{19b}$$ $$m' = m \pm 2. \tag{19c}$$

Dies ist der eine Teil der Auswahlregel (2) vom Anfange dieses Zusatzes. Für alle anderen Werte von (m', m) besteht ein Kombinationsverbot.

Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl l. Hier sind die drei Fälle a), b), c) gesondert zu betrachten. Im Falle a) ist $m' = m$ und lautet das nach ϑ genommene Integral

$$\text{a)}\qquad \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^m \left\{\begin{matrix}\cos^2\vartheta\\ \sin^2\vartheta\end{matrix}\right\} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

im Falle b), $m' = m \pm 1$, handelt es sich um

$$\text{b)} \qquad \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m \pm 1} \cos\vartheta \sin\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta$$

im Falle c), $m' = m \pm 2$, um

$$\text{c)} \qquad \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m \pm 2} \sin^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Zur Diskussion dieser Integrale brauchen wir dieselben Rekursionsformeln der Kugelfunktionen Zusatz **6**, Gl. (8), (7b) und (8a), die auch für die Auswahlregeln der Dipolstrahlung dienen, nämlich

$$\text{(A)} \qquad (2l+1)\cos\vartheta\, P_l^m = (l-m+1)\, P_{l+1}^m + (l+m)\, P_{l-1}^m$$

$$\text{(B)} \qquad (2l+1)\sin\vartheta\, P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}$$

$$\text{(C)} \qquad (2l+1)\sin\vartheta\, P_l^m = (l+m)(l+m-1)\, P_{l-1}^{m-1} - (l-m+1)(l-m+2)\, P_{l+1}^{m-1}.$$

I n t e g r a l a) mit dem F a k t o r $\cos^2\vartheta$: M a n m u l t i p l i z i e r e (A) mit $\cos\vartheta$ und wende rechts auf die entstehenden Produkte $\cos\vartheta\, P_{l\pm 1}^m$ abermals Gl. (A) an. Man erhalt dadurch eine Gleichung von der Form

$$(20) \qquad \cos^2\vartheta\, P_l^m = a\, P_{l+2}^m + b\, P_l^m + c\, P_{l-2}^m$$

mit rationalen Koeffizienten a, b, c. Multiplikation dieser Gleichung mit $P_{l'}^m$ und Integration nach $\sin\vartheta\, d\vartheta$ liefert wegen der Orthogonalität der P die A u s w a h l r e g e l:

$$(21) \qquad l' = l+2, \quad l' = l, \quad l' = l-2.$$

Bei allen anderen Werten von l' verschwindet das Integral, ist also die Kombination l', l v e r b o t e n.

Dasselbe gilt für das I n t e g r a l a) mit d e m F a k t o r $\sin^2\vartheta = 1 - \cos^2\vartheta$, wo die hinzutretende 1 lediglich auf die schon in (21) enthaltene Auswahlregel $l' = l$ führt.

I n t e g r a l b) mit d e m o b e r e n I n d e x $m+1$. Man multipliziere (B) mit $\cos\vartheta$ und wende rechts Gl. (A) an. Dadurch entsteht rechts ein Ausdruck von der Form $a\, P_{l+2}^{m+1} + b\, P_l^{m+1} + c\, P_{l-2}^{m+1}$ mit rationalen [von den in (20) verschiedenen] a, b, c. Die Integration nach $\sin\vartheta\, d\vartheta$ führt wieder auf die Auswahlregeln (21). Dasselbe gilt für das I n t e g r a l b) mit d e m o b e r e n I n d e x $m-1$, wo man nur statt (B) die Rekursionsformel (C) zu benutzen hat.

B e i m I n t e g r a l c) mit d e m o b e r e n I n d e x $m+2$ b z w. $m-2$ hat man zweimal die Gl. (B) bzw. (C) anzuwenden, um abermals auf (21) geführt zu werden.

(21) ist mit der ersten Auswahlregel (2) vom Anfang dieses Zusatzes identisch.

Eigentlich reichen die vorstehenden Betrachtungen weiter als zur bloßen Begründung der Auswahlregeln, nämlich [mittels der in (20) eingeführten und

der analogen Koeffizienten a, b, c] bis zur quantitativen Berechnung der Quadrupol-Intensitäten. Auf diese wollen wir indessen hier nicht eingehen.

II d) Allgemeine Auswahlregeln für die Quadrupol-Strahlung. Aus den Erörterungen in Kap. IX, § 6, insbesondere bei Gl. (4), ergibt sich, daß die Eigenfunktionen (18) gerade oder ungerade Funktionen der Koordinaten sind, je nachdem l (bzw. l') gerade oder ungerade ist. In dem quadratischen Tensor M wird das Produkt dieser Eigenfunktionen multipliziert mit einer geraden Funktion, nämlich mit dem Produkt zweier Koordinaten und über den ganzen Konfigurationsraum integriert. Der Tensor M verschwindet bei der Kombination einer geraden mit einer ungeraden Eigenfunktion oder anders ausgedrückt: Bei der elektrischen Quadrupol-Strahlung können nur gerade mit geraden oder ungerade mit ungeraden Eigenfunktionen (Termen) kombinieren. Bei der elektrischen Dipol-Strahlung gilt das Umgekehrte: Es können nur gerade mit ungeraden Termen kombinieren. In der Tat tritt ja hier an die Stelle des quadratischen Tensors M der lineare, also ungerade Koordinaten-Vektor x, y, z.

Es ist hiernach ersichtlich, daß unsere obige Auswahl-Regel (21) eine spezialisierte und zugleich verschärfte Fassung der Laporteschen Regel für Quadrupol-Strahlung ist; dasselbe gilt von der Regel $l' = l \pm 1$ und der Laporteschen Regel für Dipol-Strahlung.

Von hier aus ergibt sich leicht der Übergang zu den allgemeinen Auswahlregeln eines beliebigen atomaren Elektronensystems. Auch hier zerfallen, wenn man vom Spin absieht, die Eigenfunktionen in zwei Klassen, eine gerade und eine ungerade. Bei der elektrischen Quadrupol-Strahlung kann nur die gerade mit der geraden Klasse oder die ungerade mit der ungeraden kombinieren, bei der elektrischen Dipol-Strahlung nur die gerade mit der ungeraden.

Das ist die Bedeutung unserer allgemeinen Auswahlregel aus Ib. Da wir hier auf den Elektronen-Spin nicht eingehen wollen (wir beschranken uns auf Singulett-Systeme), so müssen wir darauf verzichten, die zusätzlichen Auswahlregeln fur die Quantenzahl J und die besonderen Regeln für die Russell-Saunders-Koppelung, vgl. Ic, zu entwickeln.

II e) Auswahlregeln für die magnetische Dipolstrahlung, insbesondere bei einem Leuchtelektron. Die magnetische Dipolstrahlung bestimmt sich nach (9) und (9a) aus dem magnetischen Moment $\mathfrak{M}$ des Übergangsstromes. Eine elementare Rechnung liefert für $\mathfrak{M}$ auf Grund der Darstellung des Stromes in (I. 7. 15) und der hinsichtlich ihres radialen Bestandteiles vervollständigten Eigenfunktionen (18) mit μ = Elektronenmasse:

$$\text{a)} \qquad \mathfrak{M}_z = \frac{e\hbar}{2\mu}(m+m') \int R_{nl} R_{n'l'} P_l^m P_{l'}^{m'} e^{i(m-m')\varphi} \, d\tau,$$

$$\text{b)} \qquad \mathfrak{M}_x \pm i\,\mathfrak{M}_y = -\frac{e\hbar}{2\mu} \int R_{nl} R_{n'l'} \,\{\}\, e^{\pm i\varphi + i(m-m')\varphi} d\tau.$$

Als Bedeutung der $\{\}$ in der letzten Zeile ergibt sich zunächst:

$$(m+m')\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}P_l^m P_{l'}^{m'} \pm \left[P_l^m \frac{d P_{l'}^{m'}}{d\vartheta} - P_{l'}^{m'} \frac{d P_l^m}{d\vartheta}\right];$$

hierfür können wir wegen Gl. (9a) in Zusatz **6** bequemer schreiben

$$\text{c)} \qquad 2\begin{Bmatrix} m' \\ m \end{Bmatrix}\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}P_l^m P_{l'}^{m'} \mp P_l^m P_{l'}^{m'+1} \pm P_{l'}^{m'} P_l^{m+1}.$$

Im Falle a) schließen wir aus den Orthogonalitäts-Bedingungen der Winkel-Bestandteile einerseits, der radialen Bestandteile andererseits, daß $\mathfrak{M}_z$ nur dann von Null verschieden ist, wenn gleichzeitig gilt:

$$(22) \qquad \varDelta m = m - m' = 0, \ \varDelta l = l - l' = 0, \ \varDelta n = n - n' = 0,$$

d. h. wenn Anfangs- und Endzustand einander gleich sind. Dann aber findet keine Zustands-Änderung und daher auch keine Ausstrahlung statt.

Im Falle b) liefert die Integration nach φ die Auswahlregel:

$$(23) \qquad \varDelta m = m - m' = \mp 1, \ m' = m \pm 1.$$

Setzen wir dies in c) ein und wählen wir das obere Vorzeichen, also auch den Faktor $m' = m + 1$ in c), so erhalten wir

$$\text{c}_1) = \left(2\,(m+1)\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}P_{l'}^{m+1} - P_{l'}^{m+2}\right)P_l^m + P_{l'}^{m+1} P_l^{m+1}.$$

Indem wir uns auf Zusatz **6**, Gl. (9b) stützen, schreiben wir dafür

$$\text{c}_2 = (l'+m+1)\,(l'-m)\,P_{l'}^m P_l^m + P_{l'}^{m+1} P_l^{m+1}$$

Wählen wir andrerseits das untere Vorzeichen, also auch den Faktor $m = m' + 1$ in c), so erhalten wir denselben Ausdruck c_2), nur mit m' statt m und l statt l'.

Man sieht sofort, daß die in b) vorgeschriebene Integration wegen der Orthogonalität der P und R Null ergibt, es sei denn, daß

$$\varDelta l = l - l' = 0 \text{ und auch } \varDelta n = n - n' = 0.$$

Wir kommen also zu demselben Ergebnis wie im Falle a), daß namlich im Ein-Elektronen-Problem keine magnetische Dipol-Strahlung moglich ist. Dasselbe gilt im Mehr-Elektronen-Problem bei reiner Russell-Saunders-Koppelung. Nur bei Abweichung von letzterer („L—S-Koppelung") tritt die magnetische Dipol- neben der elektrischen Quadrupol-Strahlung in Erscheinung. Dies wurde in Ie am Beispiel der Nebulium-Linien aufgezeigt.

IIf) Intensitäts-Verhältnis zwischen Dipol- und Quadrupol-Strahlung. Der Vergleich von (17) und (3) zeigt, daß man das Feld der Quadrupol-Strahlung aus dem der Dipol-Strahlung erhält, wenn man letzteres (unter dem Integralzeichen) mit

$$-\frac{i\,\omega}{2c}\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})$$

multipliziert. Beachtet man nun, daß die Eigenfunktionen nur in einem gewissen Atombereich a einen merklichen Beitrag zur Integration liefern, so ergibt sich als Verhältnis der Feldstärken beider Strahlungen größenordnungsmäßig

$$\frac{\omega}{2c}\,a = \pi\,\frac{a}{\lambda}$$

und als Verhältnis der Intensitäten:

$$\frac{J_{\mathrm{Quadr}}}{J_{\mathrm{Dip}}} = \pi^2\,\frac{a^2}{\lambda^2}\,. \tag{24}$$

Mit $a = 10^{-8}$ und $\lambda = 4\cdot 10^{-5}$ erhält man hieraus die in If angegebene Größenordnung 10^{-6}. Dieselbe Größenordnung findet man bei der gleichen groben Abschatzung für das Verhältnis Oktupol : Quadrupol-Intensität.

Um auch das Verhaltnis magn. Dipolstrahlung : elektr. Quadrupolstrahlung beurteilen zu können, vergleichen wir den Ausdruck (9b) mit (17), wobei wir in (9b) die Größenordnung des magnetischen Momentes $\mathfrak{M}$ aus a) in IIe entnehmen. Wir finden

$$\frac{J_{M\,\mathrm{Dip}}}{J_{E\,\mathrm{Quadr}}} = \frac{m_B}{e\,a}\,\frac{\lambda}{a}\,; \tag{25}$$

m_B ist das Bohrsche Magneton pro Atom $\sim 0{,}8\cdot 10^{-20}$ von der Dimension: Ladung (elektr.) mal cm. Mit den vorigen Annahmen uber λ und a ergibt sich als Zahlenwert von (25) ungefähr 7. Man sieht daraus, daß die magn. Dipolstrahlung, wenn sie nach Maßgabe der Koppelungs-Verhältnisse zur Geltung kommen kann, die elektr. Quadrupolstrahlung an Intensität übertreffen kann, wie in If für den Fall der Nebulium-Linien behauptet wurde.

IIg) Der Zeeman-Effekt der Multipol-Strahlung. Wir beschränken uns auf den normalen[1]) Zeeman-Effekt (Singulett-Linien) und auf die elektrische Multipol-Strahlung. Die Linien-Aufspaltung hangt wie in (II. 6. 13a) nur von dem Sprunge Δm der magnetischen Quantenzahl m ab. Daraus folgt bereits, daß die Zahl der überhaupt möglichen Zeeman-Komponenten schrittweise mit dem Multipol-Grade zunimmt. Entsprechend den Auswahlregeln (1), (2), (2a) haben wir bei der

Dipol-,	Quadrupol-,	Oktupol-,	... Strahlung
3,	5,	7,	... äquidistante Zeeman-Komponenten.

Die volle Zahl dieser Komponenten kommt aber nur bei transversaler Beobachtung zur Geltung; sie verteilt sich hier abwechselnd auf linear polarisierte π- und σ-Komponenten (vgl. Fig. 56b oder das Schema von S. 743). Bei longi-

[1]) Über die Rolle des Spins bei der Multipolstrahlung vgl. H. C. Brinkman, Physica, 1, 97, 1933 und Diss. Utrecht 1932.

tudinaler Beobachtung treten immer nur die zwei von der Dipol-Strahlung her bekannten zirkularen Schwingungen $\Delta m = \pm 1$ auf. Bei schräger Beobachtung hat man aus π und σ gemischte Komponenten, also elliptische Polarisation. Über die magnetische Multipol-Strahlung sei nur soviel gesagt, daß sich hier die Rolle der π- und σ-Komponenten gegenüber der elektrischen Multipol-Strahlung umkehrt, entsprechend dem in (10) enthaltenen Vertauschungs-Prinzip.

Der formelmäßige Beweis dieser Behauptungen vereinfacht sich dadurch, daß wir zur Untersuchung der Polarisation nur die φ-Abhängigkeit der Eigenfunktionen zu betrachten brauchen. Die ϑ- und r-Abhängigkeit kommt erst dann in Betracht, wenn wir auch die relativen Intensitäten der Zeeman-Komponenten zu kennen wünschen.

Die Richtung des Magnetfeldes sei die z-Achse und zugleich Polarachse für die Winkel ϑ, φ. Der Radiusvektor nach dem Integrationspunkte ist dann

$$\mathfrak{r} = r\,(\sin\vartheta\cos\varphi,\ \sin\vartheta\sin\varphi,\ \cos\vartheta). \tag{26}$$

Der (unendlich ferne) Beobachtungspunkt P habe die Winkel Θ und $\Phi = 0$. In P konstruieren wir ein Dreibein $\mathfrak{n}, \mathfrak{p}, \mathfrak{s}$. $\mathfrak{n}$ ist wie bisher der Einheitsvektor in der Strahlrichtung $O \to P$, $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{s}$ entsprechen den Einheitsvektoren $-\mathfrak{e}_\vartheta$, $-\mathfrak{e}_\varphi$ von S. 510. $\mathfrak{p}$ liegt in der Meridianebene durch P, $\mathfrak{s}$ steht senkrecht auf ihr. Der Übergang von $x\,y\,z$ zu $\mathfrak{n}\,\mathfrak{p}\,\mathfrak{s}$ wird durch folgendes Transformations-Schema gegeben, welches mit dem Komponenten-Schema (30) von S. 510 zu vergleichen ist:

(27)

	x	y	z
$\mathfrak{n}$	$\sin\Theta$	0	$\cos\Theta$
$\mathfrak{p}$	$-\cos\Theta$	0	$\sin\Theta$
$\mathfrak{s}$	0	-1	0

Aus (26) und (27) folgt

$$\left\{\begin{aligned} (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) &= r\,(\sin\vartheta\sin\Theta\cos\varphi + \cos\vartheta\cos\Theta) \\ (\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}) &= r\,(-\sin\vartheta\cos\Theta\cos\varphi + \cos\vartheta\sin\Theta) \\ (\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}) &= -\,r\sin\vartheta\sin\varphi. \end{aligned}\right. \tag{28}$$

$(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})$ ist der charakteristische Faktor, welcher bei der elektrischen Quadrupol-Strahlung, Gl. (17), in der ersten Potenz, bei der Oktupol-Strahlung daher in der zweiten und bei der Dipol-Strahlung natürlich in der nullten Potenz auftritt. Der daneben auftretende für alle Strahlungen gemeinsame Faktor ist

$$\mathfrak{r}_\perp = (\mathfrak{r}\,\mathfrak{p})\,\mathfrak{p} + (\mathfrak{r}\,\mathfrak{s})\,\mathfrak{s}. \tag{29}$$

Wir interessieren uns hauptsächlich für die Quadrupol-Strahlung und bilden nach (28) und (29) für transversale und longitudinale Beobachtung $\Theta = \pi/2$ bzw. $\Theta = 0$:

$$\mathfrak{r}_\perp(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) = \left\{\begin{aligned} & r^2\,(\cos\vartheta\cos\varphi\,\mathfrak{p} - \sin\vartheta\sin\varphi\cos\varphi\,\mathfrak{s})\ldots \text{transv.} \\ & r^2\sin\vartheta\cos\vartheta\,(\cos\varphi\,\mathfrak{p} - \sin\varphi\,\mathfrak{s})\ldots \text{longit.} \end{aligned}\right. \tag{30}$$

Wir denken uns hier eingesetzt

$$(30\text{a})\quad \begin{cases} \cos\varphi\,\mathfrak{p} = \dfrac{\mathfrak{p}}{2}\,(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}), \quad \sin\varphi\cos\varphi\,\mathfrak{s} = -\dfrac{i\,\mathfrak{s}}{4}\,(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}) \\ \cos\varphi\,\mathfrak{p} - \sin\varphi\,\mathfrak{s} = \dfrac{1}{2}\,(\mathfrak{p} + i\,\mathfrak{s})\,e^{i\varphi} + \dfrac{1}{2}\,(\mathfrak{p} - i\,\mathfrak{s})\,e^{-i\varphi}. \end{cases}$$

Nach (17) sind diese Ausdrücke mit der Dichte ϱ zu multiplizieren. Indem wir uns die Eigenfunktionen in der Form (18) gegeben denken, schreiben wir mit den nach (19a, b, c) für die Quadrupolstrahlung allein in Betracht kommenden Werten

$$(31)\qquad \Delta m = -2,\ -1,\ 0,\ +1,\ +2$$

als φ-abhängigen Bestandteil von ϱ

$$(31\text{a})\qquad e^{i\Delta m\cdot\varphi} = e^{-2i\varphi},\ \ e^{-i\varphi},\ \ 1,\ \ e^{+i\varphi},\ \ e^{+2i\varphi}.$$

Bei der Multiplikation von (31a) mit (30) und Integration nach φ zwischen 0 und 2π fallen alle Glieder fort, in denen sich die Exponentialfunktionen nicht gegenseitig kompensieren. Der Polarisations-Charakter des jeweils allein übrigbleibenden Gliedes ist aus den beiden ersten Zeilen der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Quadrupolstrahlung

$\Delta m =$	-2	-1	0	$+1$	$+2$
transv.	$\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}$	*	$\mathfrak{p}$	$\mathfrak{s}$
longit.	*	$\mathfrak{p} + i\,\mathfrak{s}$	*	$\mathfrak{p} - i\,\mathfrak{s}$	*
schräg	$\frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{2}} + i\,\mathfrak{s}$	$\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}$	$\mathfrak{s}$	$\frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{2}} - i\,\mathfrak{s}$

Die dritte Zeile stellt den Fall $\Theta = \pi/4$ dar. An Stelle von (30) berechnet man dann leicht

$$(32)\qquad \mathfrak{r}_\perp(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n}) = \frac{r^2}{2}\,[(-\sin^2\vartheta\cos^2\varphi + \cos^2\vartheta)\,\mathfrak{p} - \sqrt{2}\sin\vartheta\sin\varphi\,(\sin\vartheta\cos\varphi + \cos\vartheta)\,\mathfrak{s}].$$

Man hat hier nur wieder wie in (30a) die φ-Abhängigkeit exponentiell zu schreiben und mit (31a) zu vergleichen, um die Angaben auch der letzten Zeile zu bestätigen.

Zum Vergleich schreiben wir die entsprechende Tabelle für **Dipolstrahlung** hin, die sich offenbar auf demselben Wege auf Grund von (29) (unter Fortlassung des Faktors $(\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})$ verifizieren läßt;

Dipolstrahlung

$\Delta m =$	-1	0	$+1$
transv.	$\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}$	$\mathfrak{s}$
longit.	$\mathfrak{p} + i\,\mathfrak{s}$	*	$\mathfrak{p} - i\,\mathfrak{s}$
schräg	$\frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{2}} - i\,\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}$	$\frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{2}} + i\,\mathfrak{s}$.

Der Vergleich beider Tabellen zeigt: Im Längseffekt verhalten sich Dipol- und Quadrupol-Strahlung gleich; beide zeigen im normalen Lorentzschen Abstande von der Mitte das Paar entgegengesetzt zirkular polarisierter Linien. Vgl. das in Ii über die Nordlicht-Linie Gesagte. Im Quereffekt wechseln π- und σ-Komponenten ab, so jedoch, daß die Mittelkomponente bei der Quadrupol-Strahlung fortfällt. Bei schräger Beobachtung sind die beiden äußersten Komponenten elliptisch polarisiert mit überwiegendem σ-Anteil. Die Figuren 56a und b werden somit durch unsere einfache Rechnung vollauf bestätigt.

6. Die Rekursionsformel der Kugelfunktionen und Verwandtes. Zu Kap. I, § 9 und Kap. IX, § 4

Die historische Einführung der Kugelfunktionen durch Legendre und Laplace geschah von der Potentialtheorie aus und gründete sich auf die „erzeugende Funktion“:

$$\frac{1}{\sqrt{1-2\alpha x+\alpha^2}} = \sum \alpha^l P_l(x), \quad x = \cos\vartheta. \tag{1}$$

Man gelangt dazu bekanntlich, wenn man den reziproken Abstand zweier Punkte

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 - 2 r_1 r_2 \cos\vartheta + r_2^2}} = \begin{cases} \dfrac{1}{r_2}(1-2\alpha x+\alpha^2)^{-1/2}, & \alpha = \dfrac{r_1}{r_2} < 1, \\ \dfrac{1}{r_1}(1-2\alpha x+\alpha^2)^{-1/2}, & \alpha = \dfrac{r_2}{r_1} < 1 \end{cases} \tag{2}$$

nach Potenzen von α entwickelt. Da $u = 1/r_{12}$ der Potentialgleichung $\Delta u = 0$ genügt, müssen die Koeffizienten von α^l der Differentialgleichung (I. 3. 1b) genügen, mit $\lambda = l(l+1)$ und $m = 0$; sie sind also Kugelfunktionen $P_l(x)$, wobei auch die Bedingung $P_l(1) = 1$ automatisch erfüllt wird.

Nun folgt aus (1) durch logarithmische Differentiation nach α und Heraufmultiplizieren der Nenner:

$$(x-\alpha)\sum \alpha^l P_l = (1-2\alpha x+\alpha^2)\sum l\alpha^{l-1} P_l \tag{3}$$

und durch Gleichsetzen der Koeffizienten von α^l auf beiden Seiten:

$$x P_l - P_{l-1} = (l+1) P_{l+1} - 2 x l P_l + (l-1) P_{l-1},$$

d. h.

$$(l+1) P_{l+1} - (2l+1) x P_l + l P_{l-1} = 0. \tag{4}$$

Dies ist die Rekursionsformel der zonalen Kugelfunktionen.

Differentielle Rekursionsformeln derselben Funktionen findet man leicht aus ihrer Darstellung (I. 3. 13)

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l (x^2-1)^l}{d x^l}.$$

nämlich

$$\frac{d}{dx}(P_{l+1} - P_{l-1}) = (2l+1) P_l; \tag{5}$$

$$\frac{d}{dx} P_{l+1} - x \frac{d}{dx} P_l = (l+1) P_l. \tag{5a}$$

Wir leiten aus (4) und (5) eine Rekursionsformel für die zugeordneten Kugelfunktionen ab. Dazu differenzieren wir (4) m-mal nach x und multiplizieren mit $\sin^m \vartheta$. Mit Rücksicht auf

$$\frac{d^m}{dx^m}(x P_l) = x \frac{d^m P_l}{dx^m} + m \frac{d^{m-1} P_l}{dx^{m-1}}$$

und auf die Definitionsgleichung

$$P_l^m = \sin^m \vartheta \frac{d^m P_l}{dx^m} \tag{6}$$

entsteht

$$(l+1) P_{l+1}^m - (2l+1) x P_l^m - m(2l+1) \sin\vartheta P_l^{m-1} + l P_{l-1}^m = 0. \tag{7}$$

Andrerseits entsteht aus (5) durch $(m-1)$-malige Differentiation nach x und Multiplikation mit $\sin^m \vartheta$:

$$P_{l+1}^m - P_{l-1}^m = (2l+1) \sin\vartheta P_l^{m-1}. \tag{7a}$$

Vertauschung von m mit $m+1$ gibt

$$(2l+1) \sin\vartheta P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}. \tag{7b}$$

Aus (7) und (7a) läßt sich P_l^{m-1} eliminieren; wir schreiben das Resultat der Elimination in folgender Form:

$$(2l+1) x P_l^m = (l-m+1) P_{l+1}^m + (l+m) P_{l-1}^m. \tag{8}$$

Ferner findet man leicht aus (7b), wenn man m mit $-m$ vertauscht und Gl. (I. 3. 16g) anwendet

$$(2l+1) \sin\vartheta P_l^m = (l+m)(l+m-1) P_{l-1}^{m-1} - (l-m+1)(l-m+2) P_{l+1}^{m-1}. \tag{8a}$$

Wir notieren auch die differentielle Rekursionsformel:

$$(1-x^2) \frac{d}{dx} P_l^m = (l+1) x P_l^m - (l-m+1) P_{l+1}^m. \tag{9}$$

Sie ergibt sich nach einem Verfahren, das dem bei der Ableitung von (7a) eingeschlagenen ganz analog ist. Man differentiiere die Differentialgleichung (I. 3. 14) der P_l einerseits und die Rekursionsformel (5a) andrerseits $(m-1)$-mal nach x und eliminiere aus beiden Gln. P_l^{m-1}; schließlich multipliziere man mit $\sin^m \vartheta$.

Eine andere differentielle Rekursionsformel folgt direkt aus (6) durch Differentiation nach ϑ:

$$\frac{d}{d\vartheta} P_l^m = m \sin^{m-1}\vartheta \cos\vartheta \frac{d^m P_l}{d x^m} + \sin^m \vartheta \frac{d^{m+1} P_l}{d x^{m+1}} (-\sin\vartheta),$$

wofür man auch unter abermaliger Anwendung von (6) schreiben kann

$$\frac{d}{d\vartheta} P_l^m = m \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} P_l^m - P_l^{m+1}. \tag{9a}$$

Eine Rekursionsformel, die in Zusatz **5** bei der magnetischen Dipol-Strahlung benötigt wurde, nämlich

$$2(m+1)\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} P_l^{m+1} = (l+m+1)(l-m) P_l^m + P_l^{m+2} \tag{9b}$$

laßt sich nach folgendem Schema verifizieren:

$$2(m+1)(8)_{m+1} - (8a)_{m+2} + (l+m+1)(l-m)(7a)_{m+1} = 0,$$

Dies soll bedeuten, daß die Gln. (8), (8a), (7a) bzw. mit $m = m+1$, $m+2$, $m+1$ hinzuschreiben und bzw. mit den Faktoren $2(m+1)$, -1, $(l+m+1)(l-m)$ zu multiplizieren sind. Beim Aufsummieren zerstören sich mehrere Glieder und es bleibt Gl. (9b) übrig.

Aus (8) und (7b) lassen sich jetzt die beiden Integrale J und K berechnen, auf die wir bei den Matrix-Elementen des Rotators, Gl. (37) von S. 74, geführt wurden. Wir multiplizieren (8) mit $P_{l'}^m$, (7b) mit $P_{l'}^{m+1}$ und integrieren beidemal nach x von -1 bis $+1$. Es ergibt sich:

$$(2l+1) J = (l-m+1)\int P_{l+1}^m P_{l'}^m \, dx + (l+m)\int P_{l-1}^m P_{l'}^m \, dx, \tag{10}$$

$$(2l+1) K = \int P_{l+1}^{m+1} P_{l'}^{m+1} \, dx - \int P_{l-1}^{m+1} P_{l'}^{m+1} \, dx. \tag{10a}$$

Diese Gleichungen zeigen unmittelbar: J und K verschwinden wegen der Orthogonalitat der Kugelfunktionen, es sei denn, daß $l' = l \pm 1$.

Für $l' = l+1$ ergibt sich wegen der Normierungs-Gleichung (30) von S. 72 [in (10) und (10a) verschwindet je das zweite Glied rechts]:

$$J = \frac{2}{(2l+1)(2l+3)} \frac{(l+m+1)!}{(l-m)!}, \quad K = \frac{2}{(2l+1)(2l+3)} \frac{(l+m+2)!}{(l-m)!}; \tag{11}$$

entsprechend für $l' = l-1$ [je das erste Glied rechts verschwindet in (10) und (10a)]:

$$J = \frac{2}{(2l-1)(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m-1)!}, \quad K = \frac{-2}{(2l-1)(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m-2)!}. \tag{11a}$$

Die Werte (11) und (11a) von J und K bedeuten, ausführlicher geschrieben:

$$\begin{cases} J(l, m \rightleftarrows l+1, m) & \text{bzw.} \; J(l, m \rightleftarrows l-1, m), \\ K(l, m \rightleftarrows l+1, m+1) & \text{bzw.} \; K(l, m \rightleftarrows l-1, m+1). \end{cases} \tag{11b}$$

Wir brauchten S. 74 auch die Werte

$$K(l, m \rightleftarrows l+1, m-1) \text{ bzw. } K(l, m \rightleftarrows l-1, m-1).$$

Den zweiten von ihnen erhält man nach dem Schema (11b) aus (11), wenn man darin l, m mit $l-1,\ m-1$ vertauscht; den ersten, wenn man in (11a) l, m ersetzt durch $l+1,\ m-1$, also

(12a) $$K(l, m \rightleftarrows l+1, m-1) = \frac{2}{(2l+1)(2l+3)} \frac{(l+m)!}{(l-m)!},$$

(12b) $$K(l, m \rightleftarrows l-1, m-1) = \frac{-2}{(2l-1)(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m-2)!}.$$

Wir können jetzt die Matrix-Elemente aus Gl. (36) von S. 74 hinschreiben. Es war, wenn wir die Bedeutung von J im Sinne von (11b) ergänzen:

$$\zeta_{l,l-1} = 2\pi a N_{l,m} N_{l-1,m} J(l, m \rightleftarrows l-1, m).$$

Daraus entsteht nach der ersten Gl. (11a) mit Rücksicht auf den Wert von $N_{l,m}$ in Gl. (31) von S. 72

(13) $$\zeta_{l,l-1} = a\sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}}$$

und der entsprechende Wert für $\zeta_{l,l+1}$ (Vertauschung von l mit $l+1$).

Ferner war nach Gl. (36) von S. 74:

$$(\xi \pm j\eta)_{l,l-1} = 2\pi a N_{lm} N_{l-1,m\pm1} K(l, m \rightleftarrows l-1, m\pm1).$$

Hieraus folgt nach der zweiten Gl. (11a) bzw. nach (12a)

(14) $$(\xi \pm j\eta)_{l,l-1} = \mp a\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}.$$

Die Werte von $\xi \pm j\eta$ beim Übergange $l, l+1$ entstehen aus (14) durch Vertauschung von l mit $l+1$. —

Wir wollen noch die Rekursionsformel (8) benutzen, um die Integrale

(15) $$X = \int_{-1}^{+1} (x P_l^m)^2\, dx, \quad Y = \int_{-1}^{+1} x P_l^m P_{l+1}^m\, dx,$$

welche zum Beweis der Summensätze von S. 370, 371 dienten, zu berechnen. Nach (8) ist

$$X = \int_{-1}^{+1} \left(\frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m\right)^2 dx.$$

Daraus folgt wegen Orthogonalität und Normierung der Kugelfunktionen:

$$X = \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^2 \frac{2}{2l+3} \frac{(l+1+m)!}{(l+1-m)!} + \left(\frac{l+m}{2l+1}\right)^2 \frac{2}{2l-1} \frac{(l-1+m)!}{(l-1-m)!}.$$

Dies läßt sich zusammenziehen in

(15a) $$X = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \left\{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{l^2-m^2}{(2l-1)(2l+1)}\right\}.$$

Entsprechend folgt aus (8)

$$Y = \int_{-1}^{+1} \left(\frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m\right) P_{l+1}^m \, dx$$

$$= \frac{l-m+1}{2l+1} \frac{2}{2l+3} \frac{(l+m+1)!}{(l-m+1)!}$$

oder auch

$$Y = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{l+m+1}{2l+3}. \tag{15 b}$$

Ein drittes Integral, nämlich

$$Z = \int_{-1}^{+1} (1-x^2) \, P_{l+1}^m \frac{d}{dx} P_l^m \, dx$$

berechnet sich nach der differentiellen Rekursionsformel (9) zu

$$Z = Y - \frac{2}{2l+3} \frac{(l+1+m)!}{(l-m)!},$$

was sich zusammenzieht auf

$$Z = -\frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{l(l+m+1)}{2l+3}. \tag{15c}$$ —

Neben den eigentlichen Kugelfunktionen P_l werden wir in Kap. IX, § 4, beim Zweizentren-Problem des Wasserstoff-Moleküls die sog. Kugelfunktionen zweiter Art $Q_l(x)$ benötigen. Sie genügen derselben Differentialgleichung wie die $P_l(x)$, sind aber nicht Polynome, sondern transzendente Funktionen logarithmischen Charakters, die sich an den Stellen $x = \pm 1$ singulär verhalten. Sie werden am einfachsten wieder durch eine erzeugende Funktion definiert, nämlich als Koeffizienten der nach den P_l fortschreitenden Entwicklung[1]):

$$\frac{1}{x-y} = \sum \left(n + \frac{1}{2}\right) P_l(y) \, Q_l(x). \tag{16}$$

Aus dieser Definition gewinnt man zunächst wegen der Orthogonalität der P_l und ihrer Normierung die F. Neumannsche Integral-Darstellung

$$Q_l(x) = \int_{-1}^{+1} P_l(y) \frac{dy}{x-y} \tag{16a}$$

und bestätigt an ihr, daß in der Tat Q_l und P_l derselben Differentialgleichung genügen. Zum Beweise schreiben wir für den Differential-Operator der Kugelfunktionen abkürzend

$$L_x = \frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx} + l(l+1) \tag{17}$$

[1]) Die Definition der Q bei Heine (Handbuch der Kugelfunktionen) unterscheidet sich von der unseren um den Faktor 2.

und entsprechend

$$L_y = \frac{d}{dy}(1-y^2)\frac{d}{dy} + l(l+1). \tag{17a}$$

Aus (16a) folgt dann zunächst

$$L_x Q_l(x) = \int_{-1}^{+1} P_l(y)\, L_x \frac{1}{x-y}\, dy. \tag{18}$$

Wie man leicht nachrechnet, ist aber

$$L_x \frac{1}{x-y} = L_y \frac{1}{x-y}.$$

Daher gilt auch

$$L_x Q_l(x) = \int_{-1}^{+1} P_l(y)\, L_y \frac{1}{x-y}\, dy. \tag{18a}$$

Durch partielle Integration formt man um:

$$\int_{-1}^{+1} P_l(y)\, L_y \frac{1}{x-y}\, dy = \int_{-1}^{+1} L_y P_l(y) \frac{dy}{x-y}; \tag{18b}$$

[die vom Integralzeichen freien Zusatz-Glieder fallen fort kraft des Faktors $1-y^2$ in (17a)]. Die rechte Seite von (18b) verschwindet aber wegen $L P_l = 0$. Daher verschwindet auch die linke Seite von (18), w. z. b. w.

Man berechnet leicht aus (16a) die Ausdrücke für die niedrigsten Q_l, nämlich:

$$l = 0, \quad P_0(y) = 1, \quad Q_0(x) = \log\frac{x+1}{x-1}, \tag{19}$$

$$l = 1, \quad P_1(y) = y, \quad Q_1(x) = -2 + x\log\frac{x+1}{x-1} = -2 + P_1(x)\cdot\log\frac{x+1}{x-1}, \tag{19a}$$

$$l = 2, \quad P_2(y) = \frac{1}{2}(3y^2-1) = P_2(x) + \frac{3}{2}(y^2-x^2), \quad Q_2(x) = -3x + P_2(x)\log\frac{x+1}{x-1} \text{ usw.} \tag{19b}$$

Diese Ausdrücke zeigen unmittelbar den logarithmischen Charakter der $Q_l(x)$ und ihr singuläres Verhalten an den Stellen $x = \pm 1$.

Der allgemeine Ausdruck für $Q_l(x)$ ist nach Christoffel:

$$Q_l(x) = -2\sum_{m=0}^{g} \frac{2l-4m-1}{(l-m)(2m+1)} P_{l-2m-1} + P_l(x)\log\frac{x+1}{x-1}, \tag{19c}$$

wo die obere Summationsgrenze g die größte ganze Zahl $\leqq \frac{1}{2}(l-1)$ bedeutet.

Auch die **Hermiteschen** und **Laguerreschen** Polynome besitzen eine erzeugende Funktion. Es ist nämlich

$$(20)\qquad \begin{cases} e^{-t^2+2tx} = \sum\limits_{n=0}^{\infty} H_n(x)\,\dfrac{t^n}{n!}, \\ e^{-\frac{xt}{1-t}} = (1-t)\sum\limits_{n=0}^{\infty} L_n(x)\,\dfrac{t^n}{n!}. \end{cases}$$

7. Eine allgemeine Darstellung der Gamma-Funktion. Zu Kap. II, § 7

Gegenüber der Eulerschen Darstellung

$$(1)\qquad \Gamma(n+1) = \int\limits_0^{\infty} e^{-x} x^n \, dx$$

bietet die Darstellung (II. 7. 24) (Integrationsweg: Schleife um die positive reelle Achse entgegen dem Uhrzeigersinne)

$$(2)\qquad \frac{1}{\Gamma(n+1)} = \frac{e^{i\pi n}}{2\pi i}\int \frac{e^{-y}\,dy}{y^{n+1}}$$

den Vorteil, daß sie für beliebige n gilt, während (1) nur brauchbar ist, wenn der reelle Teil von n größer als -1 ist. Daß (2) für ganze n (positive und negative) die richtigen Werte, nämlich

$$n \geqq 0,\ \Gamma(n+1) = n!, \quad n < 0\ \Gamma(n+1) = \infty.$$

liefert, ist evident; man braucht nur für e^{-y} die Potenzreihe einzusetzen und das Residuum des Integranden zu bestimmen:

$$n \geqq 0: \frac{(-1)^n}{n!}, \quad n < 0 : \text{Null}.$$

Durch partielle Integration gewinnt man aus (2) ebensogut wie aus (1), die Grundformel der Γ-Funktion:

$$(3)\qquad \Gamma(n+1) = n\,\Gamma(n).$$

Gl. (2) ist also jedenfalls eine mögliche analytische Erweiterung des Fakultäten-Begriffes. Daß sie mit der durch (1) gegebenen Erweiterung identisch ist (sie könnte ja zunächst von dieser um eine beliebige Funktion der Periode 1 abweichen), zeigt man z. B. dadurch, daß man auf Grund von (2) die Formel verifiziert:

$$(4)\qquad \Gamma(n)\,\Gamma(1-n) = \frac{\pi}{\sin n\pi},$$

wobei man sich auf das Stück der reellen Achse

$$(4a)\qquad 0 < n < 1.$$

beschränken darf. In der Tat ist nach (2), wenn man n mit $-n$ vertauscht

$$(5)\qquad \frac{1}{\Gamma(1-n)} = \frac{e^{-i\pi n}}{2\pi i}\int e^{-y} y^{n-1}\,dy,$$

wo man nun wegen (4a) die Integration auf die reelle Achse zusammenziehen darf. Das Integral in (5) wird dann

$$\int_{+\infty}^{0} e^{-y} y^{n-1} dy + e^{2i\pi n} \int_{0}^{\infty} e^{-y} y^{n-1} dy = (-1 + e^{2i\pi n}) \int_{0}^{\infty} e^{-y} y^{n-1} dy$$

oder mit Benutzung der Definition (1)

$$2 i e^{i\pi n} \sin \pi n \, \Gamma(n).$$

Gl. (5) geht daher über in

$$\frac{1}{\Gamma(1-n)} = \frac{\sin \pi n}{\pi} \Gamma(n),$$

was mit (4) identisch ist.

Indem wir (3) mit umgekehrtem Vorzeichen von n benutzen, können wir für (4) auch schreiben:

$$\Gamma(n)\, \Gamma(-n) = \frac{-\pi}{n \sin n \pi}. \tag{6}$$

Andererseits folgt durch Kombination von (3) und (4) leicht

$$\Gamma(1+n)\, \Gamma(1-n) = \frac{\pi n}{\sin n \pi}. \tag{7}$$

Ist insbesondere n rein imaginär, so kann man hierfür schreiben:

$$|\Gamma(1 \pm n)|^2 = \frac{2\pi |n|}{e^{\pi |n|} - e^{-\pi |n|}}. \tag{8}$$

Ferner notieren wir eine Beziehung, die sich unmittelbar durch fortgesetzte Anwendung von (3) ergibt, nämlich (k ganz, n beliebig):

$$\frac{1}{\Gamma(n-k)} = \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k)}{\Gamma(n)}. \tag{9}$$

Daraus folgt durch Vertauschung von n mit $-n$:

$$\frac{1}{\Gamma(-n-k)} = (-1)^k \frac{(n+1)(n+2)\ldots(n+k)}{\Gamma(-n)}. \tag{10}$$

Ebenfalls durch bloße Anwendung von (3) erhält man aus (8)

$$|\Gamma(2 \pm n)|^2 = \frac{2\pi |n|\, |1+n|^2}{e^{\pi |n|} - e^{-\pi |n|}}. \tag{11}$$

8. Weitere Ausführungen über Normierung und Orthogonalität der Eigenfunktionen. Zu Kap. II, S. 84 und Cap. IV, S. 296

Die üblichen Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen für diskrete Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n \ldots$

$$\int \psi_n^* \psi_m \, d\tau = \begin{cases} 1 & \text{für} \quad m = n \\ 0 & \text{für} \quad m \neq n \end{cases} \tag{1}$$

lassen sich (vgl. S. 124) nicht ohne weiteres auf die kontinuierlichen Eigenfunktionen übertragen, da die auftretenden Integrale hier nicht konvergieren.

Wir haben diese Schwierigkeit wie üblich dadurch umgangen, daß wir die Gesamtheit der kontinuierlichen Eigenfunktionen durch einen Satz diskreter Eigenfunktionen approximierten und auf diese die Bedingungen (1) anwendeten. (Methode der Eigendifferentiale, vgl. die Anm. von S. 125.) Demgegenüber wollen wir hier die Bedingungen (1) so umschreiben, daß sie sich zwanglos auch auf kontinuierliche Eigenfunktionen anwenden lassen. Zu diesem Zwecke multiplizieren wir die Gleichungen (1) mit willkürlichen Faktoren a_m und summieren über m. Wenn wir dann noch Summation und Integration vertauschen, erhalten wir:

$$\int \psi_n^* \left(\sum_m a_m \psi_m\right) d\tau = a_n. \tag{2}$$

Dies ist nichts anderes als die Vorschrift zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten einer willkürlichen Funktion F nach unseren Eigenfunktionen

$$F = \sum_m a_m \psi_m, \quad a_n = \int \psi_n^* F \, d\tau. \tag{3}$$

Indem wir die beiden Gl. (3) zusammenfassen, die Argumente in der ersten derselben durch $\mathfrak{r}$, die Integrationsvariable in der zweiten durch $\mathfrak{r}_1$ symbolisieren und dementsprechend auch $d\,\mathfrak{r}_1$ statt $d\tau$ schreiben, erhalten wir

$$F(\mathfrak{r}) = \sum_m \int \psi_m^*(\mathfrak{r}_1) F(\mathfrak{r}_1) \psi_m(\mathfrak{r}) \, d\mathfrak{r}_1. \tag{4}$$

Die Gültigkeit dieser Entwicklung für eine beliebige Funktion F ist ersichtlich ein vollgültiger Ersatz der Bedingungen (1) für unser (diskretes) Funktions-System der ψ. [Man braucht ja nur in dem Ansatz (3) für F alle Koeffizienten a_m gleich Null zu setzen, bis auf einen a_μ, der gleich 1 sei, um aus der zweiten Gl. (3) für $n = \mu$ die Normierungs-Bedingung (1), für $n \neq \mu$ die Orthogonalitäts-Bedingung (1) zu erhalten.]

Wir behaupten aber weiter, daß auch im Falle eines kontinuierlichen Systems von Eigenfunktionen das Entsprechende gilt. In diesem Falle müssen wir statt des Index m einen kontinuierlichen Parameter benutzen (Energie, Impuls, Wellenzahl, ...). Indem wir beispielsweise die Wellenzahl $\vec{k}$ wählen, erhalten wir aus (4):

$$F(\mathfrak{r}) = \int d\vec{k} \int \psi^*(\mathfrak{r}_1, \vec{k}) F(\mathfrak{r}_1) \psi(\mathfrak{r}, \vec{k}) \, d\mathfrak{r}_1. \tag{5}$$

Zunächst ein Beispiel: Wir betrachten das kontinuierliche Funktions-System, das zum räumlichen Fourier-Integral gehört:

$$\psi(\mathfrak{r}, \vec{k}) = N e^{i(\vec{k}\mathfrak{r})}, \tag{6}$$

und fragen nach dem Werte des hier hinzugefügten Normierungs-Faktors N. Das Fourier-Integral lautet bekanntlich, in einfachster Form geschrieben:

$$F(\mathfrak{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \int F(\mathfrak{r}_1) e^{i(\vec{k}, \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_1)} \, d\mathfrak{r}_1.$$

Auf ganz dieselbe Form werden wir geführt, wenn wir (6) in (5) einsetzen, wobei aber als Faktor vor dem Integral N^2 statt $1/(2\pi)^3$ zu stehen kommt. Wir schließen daraus

$$N^2 = \frac{1}{(2\pi)^3}. \tag{7}$$

Zum allgemeinen Falle, also zu einem beliebigen kontinuierlichen Funktions-System $\psi(\mathfrak{r}, \vec{k})$ zurückkehrend, zerlegen wir (5) in die beiden zu (3) analogen Gleichungen

$$F(\mathfrak{r}) = \int d\vec{k}\, a(\vec{k})\, \psi(\mathfrak{r}, \vec{k}), \quad a(\vec{k}) = \int d\mathfrak{r}_1\, \psi^*(\mathfrak{r}_1, \vec{k})\, F(\mathfrak{r}_1) \tag{8}$$

und setzen, entsprechend der Überlegung im diskreten Falle:

$$a(\vec{k}) = \begin{cases} 0 & \text{außerhalb} \\ 1 & \text{innerhalb} \end{cases} \text{ eines beliebig kleinen Wertegebietes } \Delta \text{ der Variablen } k.$$

Dann folgt aus der zweiten Gl. (8) unter Berücksichtigung der ersten und bei etwas abgeänderten Bezeichnungen [$\vec{k}_2$ statt $\vec{k}$ in der ersten, $\vec{k}_1$ statt $\vec{k}$ in der zweiten Gl. (8), $\mathfrak{r}$ statt $\mathfrak{r}_1$]:

$$\int d\mathfrak{r}\, \psi^*(\mathfrak{r}, \vec{k}_1) \int_\Delta d\vec{k}_2\, \psi(\mathfrak{r}, \vec{k}_2) = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \tag{9}$$

je nachdem k_1 außerhalb oder innerhalb des Intervalles Δ liegt. Dies ist aber genau dieselbe Form der Bedingungen, wie die der Gln. (7) und (10) in Kap. II, § 8. Wir sehen also: Auch bei kontinuierlichen Eigenfunktionen lassen sich die früheren Orthogonalisierungs- und Normierungsregeln, unter Vermeidung der künstlichen Abtrennung eines Integrations-Intervalles Δ, zusammenfassen in die einheitliche Form (5), welche die Darstellbarkeit einer willkürlichen Funktion durch unser Funktions-System bedeutet. Obgleich nur eine formale Umsetzung des früheren Standpunktes, kann dies, wie das Beispiel des Fourier-Integrals zeigt, bequem sein.

Offenbar hat man, wenn das Funktions-System ein teils diskretes, teils kontinuierliches Spektrum besitzt, die beiden Darstellungen (4) und (5) zu superponieren, um auch hier wieder einen vollgültigen Ersatz der früheren Regeln zu erhalten.

Die hier besprochene Methode rührt von W. Franz[1]) her, der sie auf ein allgemeines Problem anwendet (Ausstrahlung aus einem gegebenen Anfangszustande in einen vorgegebenen entarteten Endzustand, Nachweis der Unabhangigkeit der ausgestrahlten Energie von der besonderen Wahl des Funktions-Systems, durch den man den Endzustand darstellt). —

Während es sich im vorhergehenden darum handelte, das Verfahren im kontinuierlichen und diskreten Spektrum auf eine gemeinsame Form zu bringen, wollen wir jetzt das einfache Normierungs-Verfahren, das wir vom kontinuierlichen Spektrum her kennen, auf das diskrete übertragen. Im kontinuierlichen

[1]) W. Franz, ZS. f. Phys. 90, 623, (1934); vgl. insbes. § 1.

Spektrum konnten wir das Normierungs-Integral unter Anwendung des Greenschen Satzes bequem asymptotisch auswerten, während die direkte Berechnung desselben Integrals im diskreten Spektrum umständlich war. H. A. Kramers[1]) hat aber am Beispiel des relativistischen Kepler-Problems gezeigt, daß auch im diskreten Spektrum eine asymptotische Auswertung möglich ist. Wir werden diesen Gedanken in etwas abgeänderter Darstellung übernehmen und zunächst auf das nicht-relativistische Kepler-Problem anwenden.

Es sei ψ eine Eigenfunktion vom diskreten Eigenwerte W, also eine überall endliche, im Unendlichen verschwindende Lösung der Wellengleichung

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2}(W - V)\psi = 0; \tag{10}$$

ferner sei W' ein Nachbarwert von W und ψ' eine Nachbarfunktion von ψ^*, welche der Gleichung genügt

$$\Delta \psi' + \frac{2m}{\hbar^2}(W' - V)\psi' = 0. \tag{11}$$

ψ' ist keine Eigenfunktion, weil es keinen zu W benachbarten Eigenwert gibt; ψ' verschwindet daher nicht im Unendlichen, während wir annehmen wollen, daß ψ' im Endlichen überall regulär sei. Wir multiplizieren (10) mit ψ', (11) mit ψ und verfahren wie beim Greenschen Satz (vgl. z. B. S. 52). Wir erhalten

$$\frac{2m}{\hbar^2}(W' - W)\int \psi\psi' \, d\tau = \int \left(\psi' \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \psi'}{\partial n}\right) d\sigma. \tag{12}$$

Nach Division mit $W' - W$ gehen wir zur Grenze $W' \to W$ über. Auf der linken Seite tritt dann wegen $\psi' \to \psi^*$ das zur Kenntnis der Normierung erforderliche Integral auf:

$$\int \psi\psi^* \, d\tau. \tag{12a}$$

Die rechte Seite von (12) bezieht sich auf das Unendlich-Ferne. Wir haben hier also den doppelten Grenzübergang $W' \to W$ und $r \to \infty$ auszuführen. Wir deuten das an, indem wir statt (12) schreiben

$$\frac{2m}{\hbar^2}\int \psi\psi^* \, d\tau = \lim_{r \to \infty} \lim_{W' \to W} \frac{1}{W' - W}\int \left(\psi' \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \psi'}{\partial n}\right) d\sigma. \tag{12b}$$

Wir brauchen weiterhin nur den radialen Teil R der Eigenfunktion ψ zu betrachten, indem wir uns in (12) die Winkel-Integration bereits ausgeführt denken. (Die Winkel-Bestandteile von ψ und ψ' sind, bis auf das Vorzeichen von i, die gleichen.) Den radialen Teil von ψ' nennen wir R'; R' ist ebenso wie R reell. Wir setzen

$$R' = R + (W' - W)S, \quad S = \left(\frac{\partial R'}{\partial W'}\right)_{W' = W}. \tag{13}$$

---

[1]) Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. I, Theorien des Aufbaues der Materie, S. 312.

Der Grenzübergang $W' \to W$ läßt sich dann ohne weiteres ausführen und wir erhalten aus (12b):

$$\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty R^2 r^2 \, dr = \lim_{r\to\infty}\left\{r^2\left(S\frac{dR}{dr} - R\frac{\partial S}{\partial r}\right)\right\}. \tag{14}$$

Wir verweisen jetzt auf die asymptotische Darstellung in den Gln. (30), (31), (32) von Kap. II, § 7, welche dort für das kontinuierliche Spektrum ($W > 0$) mit imaginärem $\varrho = 2ikr$ und imaginärem $n = Z/ika$ benutzt wurden. Dieselben Gleichungen gelten aber auch für das diskrete Spektrum ($W < 0$), also für unsere Eigenfunktion R und für unsere Nachbar-Funktion R', mit dem Unterschiede, daß hier ϱ und n reell sind:

$$\varrho = \frac{2r}{\hbar}\sqrt{-2mW}, \tag{15}$$ $$n = \frac{Z}{a}\frac{\hbar}{\sqrt{-2mW}}, \tag{15a}$$

vgl. hierzu etwa (II. 1. 4a) und die Balmerformel in (II. 1. 10).

Wir betrachten unter diesem Gesichtspunkte die beiden Ausdrücke Q_1 und Q_2 aus (II. 7. 31) und (II. 7. 32) einzeln. Wir hatten

$$\frac{1}{2}Q_1 = e^{-\varrho/2}\varrho^{n-1}\frac{e^{-i\pi(n-l/2)}}{\Gamma(n+l+1)}. \tag{15b}$$

Diese Größe verschwindet für $\varrho \to \infty$, gleichviel ob n ganz ist wie in R, oder nicht genau ganz wie in R' — man beachte, daß der Nenner $\Gamma(n+l+1)$ bei beliebigem positivem n jedenfalls endlich bleibt.

Andrerseits hatten wir

$$\frac{1}{2}Q_2 = e^{\varrho/2}(-\varrho)^{-n-1}\frac{e^{-i\pi(n+l/2)}}{\Gamma(-n+l+1)}. \tag{15c}$$

Hier ist nach der Bedeutung von $n = n_r + l + 1$ das Argument der Γ-Funktion im Falle unserer Eigenfunktion R gleich der negativen ganzen Zahl $-n_r$; die Γ-Funktion wird also unendlich und Q_2 verschwindet für beliebige Werte von r, mithin auch für $r \to \infty$. Die Eigenfunktion R reduziert sich also auf den Beitrag (15b); sie zeigt asymptotisch das uns wohlbekannte exponentielle Verschwinden

$$R = \frac{1}{2}Q_1 = e^{-\varrho/2}\varrho^{n-1}\frac{e^{-i\pi(n-l/2)}}{(n+l)!}. \tag{16}$$

Zu R' übergehend denken wir uns in (15) und (15a, b, c) n, ϱ, W durch n', ϱ', W' ersetzt und machen $n' = n + \delta$ (δ klein); wegen der Bedeutung der Hauptquantenzahl $n = n_r + l + 1$ haben wir dann

$$-n' + l + 1 = -n_r - \delta.$$

Dies setzen wir im Nenner von (15c) ein, während wir in allen übrigen Faktoren sogleich zur Grenze $n' = n$, $\varrho' = \varrho$ übergehen dürfen. Der so entstehende Wert von $\frac{1}{2}Q_2$ verschwindet nicht, solange δ von Null verschieden ist, vielmehr ist er bei großem ϱ sehr groß gegen den Wert von $\frac{1}{2}Q_1$. Wir können daher rechnen mit

$$R' = \frac{1}{2}Q_2 = e^{\varrho/2}(-\varrho)^{-n-1}\frac{e^{-i\pi(n+l/2)}}{\Gamma(-n_r-\delta)}. \tag{16a}$$

Hieraus folgt

$$S = \left(\frac{\partial R'}{\partial W'}\right)_{W'=W} = e^{\varrho/2}(-\varrho)^{-n-1}\, e^{-i\pi(n+l/2)}\,\frac{d\,\delta}{d\,W}\,\{\,\} \tag{16b}$$

mit der Abkürzung

$$\{\,\} = \left\{\frac{d}{d\,\delta}\,\frac{1}{\Gamma(-n_r-\delta)}\right\}_{\delta=0}. \tag{16c}$$

Zur Berechnung von (16c) verweisen wir auf die bekannte Relation (3) aus Zusatz 7, die wir schreiben

$$\frac{1}{\Gamma(x)} = \Gamma(1-x)\,\frac{\sin\pi x}{\pi}.$$

Setzen wir hier $x = -(n_r + \delta)$, so haben wir bei kleinem δ

$$\frac{1}{\Gamma(-n_r-\delta)} = (-1)^{n_r+1}\,n_r!\,\delta.$$

Hieraus folgt als Wert von (16c):

$$\{\,\} = (-1)^{n_r+1}\,n_r! \tag{16d}$$

Ferner ist nach (15)

$$\frac{d\,n'}{d\,W'} = -\frac{n'}{2\,W'}$$

und wegen $n' = n_r + \delta + l + 1$

$$\frac{d\,\delta}{d\,W'} = \frac{d\,n'}{d\,W'} = -\frac{n'}{2\,W'} = -\frac{n}{2\,W}. \tag{16e}$$

Einsetzen von (16d, e) in (16b) liefert nun bei geeigneter Zusammenziehung der Einheitswurzeln:

$$S = -e^{\varrho/2}(-\varrho)^{-n-1}\,e^{i\pi l/2}\,n_r!\,\frac{n}{2\,W} \tag{17}$$

und, mit Rücksicht auf den Zusammenhang zwischen ϱ und r in (15)

$$\frac{d\,S}{d\,r} = \frac{d\,S}{d\,\varrho}\,\frac{\varrho}{r} = \frac{1}{2}\,S\,\frac{\varrho}{r} + \cdots \tag{17a}$$

Die Punkte deuten an, daß das noch hinzukommende, aus der Differentiation der Potenz entstehende Glied neben dem hingeschriebenen in der Grenze $\varrho \to \infty$ zu vernachlässigen ist. In derselben Weise folgt aus (16)

$$\frac{d\,R}{d\,r} = -\frac{1}{2}\,R\,\frac{\varrho}{r} + \cdots \tag{17b}$$

Hiernach ist

$$S\,\frac{d\,R}{d\,r} = -R\,\frac{d\,S}{d\,r} = -\frac{1}{2}\,R\,S\,\frac{\varrho}{r}. \tag{18}$$

Die rechte Seite von (14) wird daher

$$-\varrho\,r\,R\,S; \tag{18a}$$

dies ist, wenn man aus (16) und (17) einsetzt und (15) berücksichtigt, gleich

$$(18\text{b}) \qquad -\frac{1}{4W}\frac{\hbar}{\sqrt{-2mW}}\, e^{i\pi l}\frac{n\, n_r!}{(n+l)!}.$$

Somit wird das Normierungs-Integral in (14) [man beachte auch (15a)]:

$$(19) \qquad \int R^2 r^2\, dr = \frac{1}{4}\left(\frac{\hbar}{\sqrt{-2mW}}\right)^3 e^{i\pi l}\frac{n\, n_r!}{(n+l)!} = \frac{1}{4}\left(\frac{an}{Z}\right)^3 e^{i\pi l}\frac{n\, n_r!}{(n+l)!}.$$

Der hier gefundene Ausdruck ist mit Gl. (II. 2. 15) zu vergleichen, welche wir schreiben können:

$$(19\text{a}) \qquad \int R^2 r^2\, dr = N_r^{-2} = \frac{1}{4}\left(\frac{an}{Z}\right)^3 \frac{n\,[(n+l)!]^3}{n_r!}.$$

Der Grund der Abweichung zwischen (19) und (19a) ist der, daß die Definition der radialen Eigenfunktion R im diskreten Spektrum etwas abwich von derjenigen Definition von R, die wir bequemerweise im kontinuierlichen Spektrum eingeführt und im vorstehenden benutzt haben. Auf diese Abweichungen wurde bereits in Kap. II, § 7, hingewiesen:

a) bei Gl. (II. 7. 12). Diese Definition von $L_n(\varrho)$ ist mit $n!$ zu multiplizieren, um sie mit der Definition im diskreten Spektrum in Einklang zu bringen.

b) bei Gl. (II. 7. 27). Der entsprechende Faktor ist hier, da es sich um $L_{n+l}(\varrho)$ handelt,

$$(\text{b}) \qquad (n+l)!$$

c) Bei derselben Gleichung ist der durch $(2l+1)$-malige Differentiation hinzutretende Faktor unterdrückt:

$$(\text{c}) \qquad (n+l)(n+l-1)\ldots(n-l) = \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} = \frac{(n+l)!}{n_r!};$$

dieser Faktor ist jetzt hinzuzufugen.

d) Bei derselben Gleichung wurde der Faktor

$$(\text{d}) \qquad (-i)^l = e^{-i\pi l/2}$$

hinzugefügt, mit dem also jetzt zu dividieren ist.

Hieraus entsteht im Ganzen der Faktor

$$(19\text{b}) \qquad \frac{(b)\,(c)}{(d)} = \frac{[(n+l)!]^2}{n_r!}\, e^{i\pi l/2}.$$

In (19) tritt R quadratisch auf und ist daher das Quadrat von (19b) hinzuzufugen. Dadurch geht aber (19), wie es sein muß, genau in (19a) über. —

Die Überlegenheit dieser Methode gegenüber der direkten Ausrechnung (vgl. Anm. 1 von S. 296) tritt aber erst beim relativistischen Kepler-Problem zutage. Hier gibt es zwei radiale Eigenfunktionen R_1 und R_2 und das Normierungs-Integral wird

$$\int_0^\infty (R_1^2 + R_2^2)\, r^2\, dr.$$

Als Analogon zum Greenschen Satz leiteten wir im kontinuierlichen Spektrum die Gl. (IV. 10. 7) ab, die wir jetzt nach dem Vorbilde von (12) ausführlich schreiben

$$(20)\qquad \int_0^\infty (R_1^2 + R_2^2)\, r^2\, dr = \lim_{r \to \infty} \lim_{E' \to E} \frac{\hbar c}{E' - E}\, r^2 (R_1' R_2 - R_1 R_2').$$

Hier sind R_1', R_2' Nachbar-Funktionen zu R_1, R_2, welche denselben simultanen Differentialgleichungen genügen wie $R_1 R_2$, aber mit E' statt E geschrieben. E' sollte beliebig wenig von E verschieden sein. Auf der linken Seite, wo ursprünglich $R_1 R_1' + R_2 R_2'$ statt $R_1^2 + R_2^2$ gestanden hat, haben wir den Grenzübergang $E' \to E$ bereits ausgeführt.

Dieselbe Gleichung (20) gilt aber, da sie allein aus den Differentialgleichungen des Problems abgeleitet ist, auch im diskreten Spektrum. Nur ist dann E' kein Eigenwert und R_1', R_2' sind keine Eigenfunktionen mehr: die letzteren sollen zwar der Stetigkeitsbedingung im Nullpunkte genügen, können dann aber nicht zugleich für $r \to \infty$ verschwinden.

Wir denken uns R_1', R_2' an der Stelle $E' = E$ entwickelt und setzen

$$(21)\qquad R_1' = R_1 + (E' - E)\, S_1 + \cdots, \qquad R_2' = R_2 + (E' - E)\, S_2 + \cdots,$$

$$(21\text{a})\qquad S_1 = \left(\frac{\partial R_1'}{\partial E'}\right)_{E' = E}, \qquad S_2 = \left(\frac{\partial R_2'}{\partial E'}\right)_{E' = E}.$$

Dann geht die rechte Seite von (20) über in

$$(21\text{b})\qquad \hbar c\, r^2 (S_1 R_2 - R_1 S_2),$$

womit der eine der beiden Grenzübergange, nämlich $E' \to E$, bereits ausgeführt ist. Um den anderen, nämlich $r \to \infty$, zu bewerkstelligen, stützen wir uns auf Zusatz **16**, Gl. (10) und (11).

Von den hier dargestellten beiden asymptotischen Bestandteilen $\frac{1}{2} G_1$ und $\frac{1}{2} G_2$ der konfluenten hypergeometrischen Funktion $F(\alpha, \gamma, \varrho)$ hat der zweite $\Gamma(\alpha)$ im Nenner. Nun handelt es sich in unserem Falle nach (IV. 8. 29) um die beiden Funktionen

$$Q_2 = 2\varepsilon A F(-n_r, 2\sqrt{} + 1, \varrho) \quad \text{und} \quad Q_1 = 2\varepsilon F(-n_r + 1, 2\sqrt{} + 1, \varrho),$$

wir haben also

$$\text{bei } Q_2 \begin{cases} \alpha = -n_r \\ \gamma = 2\sqrt{} + 1 \end{cases} \quad \text{bzw. bei } Q_1 \begin{cases} \alpha = -n_r + 1 \\ \gamma = 2\sqrt{} + 1 \end{cases};$$

$\Gamma(\alpha)$ wird daher unendlich bei ganzem n_r (der Fall $n_r = 0$ bei Q_1 ist gesondert zu behandeln). Deshalb verschwindet $\frac{1}{2} G_2$ im asymptotischen Ausdruck von R_1 und R_2. Was sodann $\frac{1}{2} G_1$ betrifft, so tritt hier die Potenz $(-\varrho)^{-\alpha}$ auf, welche bei Q_2 um eine Ordnung größer ist als bei Q_1. Man kann also im Limes $\varrho \to \infty$ Q_1 neben Q_2 streichen und erhält aus (IV. 8. 30) nach Gl. (10) in Zusatz **16**:

$$P_2 = -\varepsilon P_1 = \varepsilon A \frac{\Gamma(\gamma) \cdot (-\varrho)^{n_r}}{\Gamma(\gamma + n_r)},$$

und nach Gl. (IV. 8. 21)

$$\left.\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\right\} = (-1)^{n_r} A\, e^{-\varrho/2} \varrho^{n_r - 1 + \sqrt{}} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma + n_r)} \left\{\begin{matrix} -1 \\ \varepsilon \end{matrix}\right. . \tag{22}$$

Umgekehrt bei R_1', R_2'. Hier ersetzen wir, entsprechend der Abänderung von E in E', n_r durch das nichtganze $n_r + \delta$. Dann verschwindet $\frac{1}{2} G_2$ nicht mehr, vielmehr ist G_2 wegen des Faktors e^ϱ groß gegen G_1. Es ist also G_1 zu streichen. Ferner ist G_2 [vgl. Zusatz **16**, Gl. (11)] wegen der hier auftretenden Potenz $\varrho^{\alpha - \gamma}$ bei Q_1 um eine Ordnung größer als bei Q_2. Man kann also jetzt Q_2 fortlassen und erhält nach (IV. 8. 30) und Gl. (11) in Zusatz **16**

$$P_2 = \varepsilon P_1 = \varepsilon \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(-n_r - \delta + 1)} e^\varrho \varrho^{-n_r - \delta + 1 - \gamma},$$

und hieraus nach Gl. (IV. 8. 21):

$$\left.\begin{matrix} R_1' \\ R_2' \end{matrix}\right\} = e^{+\varrho/2} \varrho^{-n_r - \delta - 1 - \sqrt{}} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(-n_r - \delta + 1)} \left\{\begin{matrix} 1 \\ \varepsilon \end{matrix}\right. . \tag{23}$$

Hier haben wir noch nach der Vorschrift von (21a) überzugehen zu

$$S = \left(\frac{\partial R'}{\partial E'}\right)_{E' = E} = \left\{\left(\frac{\partial R'}{\partial \delta}\right) \Big/ \frac{d E'}{d \delta}\right\}_{\delta = 0} . \tag{23a}$$

Die Differentiation von R' nach δ ist dabei wie bei (16c) nur an dem Nenner $\Gamma(-n_r - \delta + 1)$ auszuführen und liefert analog zu (16d)

$$\frac{d}{d\delta} \frac{1}{\Gamma(-n_r - \delta + 1)} = (-1)^{n_r} (n_r - 1)!$$

Man erhält so aus (23), indem man in den übrigen Faktoren $\delta = 0$ setzt [wobei erst das in (23) gemeinte ϱ mit dem in (22) gemeinten in Übereinstimmung kommt]:

$$\left.\begin{matrix} S_1 \\ S_2 \end{matrix}\right\} = (-1)^{n_r} (n_r - 1)!\, e^{+\varrho/2} \varrho^{-n_r - 1 - \sqrt{}} \frac{\Gamma(\gamma)}{(d E'/d \delta)} \left\{\begin{matrix} 1 \\ \varepsilon \end{matrix}\right. . \tag{24}$$

Hier ist noch der Wert von $(d E'/d \delta)$ einzutragen. Er ergibt sich aus der Feinstrukturformel (IV. 7. 50), wenn man darin E mit E' und n_r mit $n_r + \delta$ vertauscht und nach der Differentiation $\delta = 0$, $E' = E$ setzt. Man erhält so:

$$\frac{d E'}{d \delta} = \frac{1}{\alpha Z} \frac{(E_0^2 - E^2)^{3/2}}{E_0^2} . \tag{25}$$

Jetzt bilden wir aus (22), (24) und (25)

$$S_1 R_2 = -R_1 S_2 = \varepsilon A \alpha Z \frac{(n_r - 1)!}{\varrho^2} \frac{\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma(\gamma + n_r)} \frac{E_0^2}{(E_0^2 - E^2)^{3/2}} . \tag{26}$$

Bemerken wir noch, daß nach (IV. 8. 21a)

$$\left(\frac{r}{\varrho}\right)^2 = \frac{\hbar^2 c^2}{4 (E_0^2 - E^2)} \tag{26a}$$

und nach (IV. 7. 43)

$$\varepsilon = \frac{E_0 - E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} \tag{26b}$$

ist, so erhalten wir durch Einsetzen von (26), (26a, b) in den Ausdruck (21b) für unser Normierungs-Integral in (20):

$$(27)\quad \int (R_1^2 + R_2^2)\, r^2\, dr = \frac{A\,\alpha\, Z}{2}\, \hbar^3 c^3 (n_r - 1)!\, \frac{\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma(\gamma + n_r)}\, \frac{E_0^3}{(E_0 + E)\,(E_0^2 - E^2)^2}$$

Dieser Ausdruck geht in den früheren (19) über, wenn man die dem nichtrelativistischen Fall entsprechenden Vernachlässigungen macht ($\gamma \to 2\,|\,k\,| + 1$, $R_2 \to 0$, $E_0 - E \ll E_0 + E$), den Zusammenhang zwischen den beiderlei Quantenzahlen aus (IV. 8. 3) usw. berücksichtigt und den etwas verschiedenen Definitionen von R in (19) und von R_1 in (27) Rechnung tragt.

9. Morses Ansatz in der Theorie der Bandenspektren. Zu Kap. II, § 12

Bei der formelmäßigen Darstellung der Bandenspektren ist die Größe x aus Gl. (8), S. 610 in Bd. I, unentbehrlich. Sie mißt die Anharmonizität der Oszillationen und sollte beliebig verfügbar sein. In dem Kratzerschen Ansatz (18) von S. 152 dieses Bandes wird sie das nur dann, wenn man die Korrektionsglieder mit $b, c, \ldots$ beibehält, sonst würde sie den festen Wert

$$x = \frac{3}{2}\, u = \frac{3}{2}\, \frac{\hbar}{J\,\omega_0},$$

haben [vgl. (18) von S. 715 in Bd. I].

Infolgedessen bietet ein Ansatz von Morse[1]), der die Größe x beliebig zu wählen gestattet, für die Praxis der Bandenspektren und für die Theorie des Molekülbaus gewichtige Vorteile. Beide Ansätze betreffen die gegenseitige potentielle Energie V der beiden Partner in einen zweiatomigen Molekel. Sie lauten, wenn wir die Kratzerschen Korrektionsglieder streichen:

$$(1)\qquad V = f(\varrho) = A - B\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\,\varrho^2}\right) \cdots \text{Kratzer.}$$

$$(2)\qquad V = f(\varrho) = A - 2\,D\,e^{-\beta(\varrho - 1)} + D\,e^{-2\beta(\varrho - 1)} \ldots \text{Morse.}$$

Hier ist $\varrho = r/a$, wo r die gegenseitige Entfernung der Kerne und a ihren Gleichgewichts-Abstand bedeuten. Man hat

	nach (1)	nach (2)
$f(\infty) =$	A	A
$f(1) =$	$A - B/2$	$A - D$
$f'(1) =$	0	0
$f''(1) =$	B	$2\,D\,\beta^2.$

Aus $f''(1)$ ergibt sich die Kreisfrequenz ω_0 der kleinen Schwingungen um die Gleichgewichtslage $\varrho = 1$. Man hat nämlich allgemein [vgl. auch die speziellere Gl. (19) von S. 153]:

$$J\,\omega_0^2 = f''(1), \quad J = m\,a^2$$

[1]) Ph. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929); vgl. auch W. Lotmar, ZS. f. Phys. **93**, 528 (1934).

also nach (1) oder (2)

$$(3_1)\qquad J\,\omega_0^2 = B, \qquad\qquad (3_2)\qquad J\,\omega_0^2 = 2\,D\,\beta^2.$$

B bzw. D sind hiernach positiv zu wählen. Daraus folgt beidemal $f''(1) > 0$; die Gleichgewichtslage $\varrho = 1$ ist also, wie es sein muß, ein Minimum der potentiellen Energie $f(\varrho)$.

Die Ionisierungs-Spannung der Molekel bestimmt sich aus

$$(4)\qquad f(\infty) - f(1) = B/2 \text{ bzw. } = D.$$

Der Ansatz (1) enthält nur die eine wesentliche Konstante B, die durch Gl. (3_1) bereits bestimmt ist. [Die Konstante A ist in beiden Ansätzen für die Gestalt der Kurve $f(\varrho)$ unwesentlich.]

Dagegen enthält der Ansatz (2) zwei wesentliche Konstanten D und β, von denen nur eine durch Gl. (3_2) festgelegt ist. Wir werden sehen, daß wir die andere Konstante β so wählen können, daß sie den anharmonischen Charakter der Schwingungen wiedergibt.

Der Ansatz (2) ist also dem Ansatz (1) an Anpassungsfähigkeit gegenüber den praktischen Erfordernissen überlegen. Wir werden zeigen, daß er, ebenso wie (1), zu einem exakt lösbaren Eigenwertproblem führt, allerdings unter der Einschränkung, daß wir zunächst von der Rotation der Molekel absehen, die nachträglich durch eine Störungsrechnung zu berücksichtigen ist. Der Sachverhalt ist also dieser: Der Kratzersche Ansatz (1) gestattet das Zusammenbestehen von Oszillation und Rotation exakt zu behandeln, kann aber dem anharmonischen Charakter der Oszillation nur näherungsweise (durch die Korrektionsglieder mit $b, c, \ldots$) Rechnung tragen. Der Morsesche Ansatz (2) erlaubt die anharmonische Oszillation exakt zu behandeln, kann aber die Rotation nur angenähert berücksichtigen.

Indem wir (2) in die Gl. (17) von S. 152 eintragen und zugleich das Rotationsquantum $j = 0$ setzen, erhalten wir die folgende Differentialgleichung für den radialen Teil der Eigenfunktion (wir wollen jetzt R statt des dortigen F schreiben):

$$(5)\qquad \frac{d^2 R}{d\varrho^2} + \frac{2J}{\hbar^2}\left(W - A + 2\,D\,e^{-\beta(\varrho-1)} - D\,e^{-2\beta(\varrho-1)}\right) R = 0.$$

Sie vereinfacht sich bei Einführung der neuen unabhängigen Variablen

$$(6)\qquad y = e^{-\beta(\varrho-1)}$$

zu

$$(7)\qquad \frac{d^2 R}{d y^2} + \frac{1}{y}\frac{dR}{dy} + \frac{2\,J\,D}{\beta^2\hbar^2}\left(\frac{W-A}{D}\,\frac{1}{y^2} + \frac{2}{y} - 1\right) R = 0.$$

Hiernach verhält sich R für $y \to \infty$ asymptotisch wie

$$e^{\pm z} \quad \text{mit} \quad z = \frac{\sqrt{2\,J\,D}}{\beta\hbar}\,y.$$

Wir setzen daher, indem wir zwischen den beiden Vorzeichen die richtige Auswahl treffen:

$$(8)\qquad R = e^{-z}\,\varphi(z)$$

und haben für φ die Differentialgleichung (Striche bedeuten Differentiation nach z):

$$z^2 \varphi'' + z(1-2z)\varphi' + \left(\frac{2J}{\beta^2\hbar^2}(W-A) + \frac{2\sqrt{2JD}-\beta\hbar}{\beta\hbar}z\right)\varphi = 0. \tag{9}$$

Diese Gleichung läßt sich nach der Polynom-Methode lösen. Der Vergleich mit Gl. (9) in Zusatz **2** liefert $h = 1$ und

$$A_2 = 1,\quad B_2 = 0,\quad A_1 = 1,\quad B_1 = -1,$$
$$A_0 = \frac{2J}{\beta^2\hbar^2}(W-A) = \frac{4D}{(h\nu_0)^2}(W-A),$$
$$B_0 = \frac{2\sqrt{2JD}}{\beta\hbar} - 1 = \frac{4D}{h\nu_0} - 1;$$

dabei haben wir in den beiden letzten Ausdrücken β aus Gl. (3_2) eingesetzt und gleichzeitig $\hbar\omega_0 = h\nu_0$ geschrieben. Aus Gl. (10) in Zusatz **2** ergibt sich jetzt für den charakteristischen Exponenten α:

$$\alpha^2 + \frac{4D}{(h\nu_0)^2}(W-A) = 0. \tag{10}$$

Schließlich folgt aus Gl. (12) in Zusatz **2**, wenn wir den hier vorkommenden Grad n des Polynoms gleich dem „Vibrations-Quantum" v setzen:

$$2(\alpha + v) = \frac{4D}{h\nu_0} - 1,\qquad \alpha = \frac{2D}{h\nu_0} - (v + {}^1/_2). \tag{11}$$

Die Kombination von (10) und (11) (Elimination von α) liefert unmittelbar

$$W = A - D + h\nu_0(v + {}^1/_2)\left(1 - \frac{h\nu_0}{4D}(v + {}^1/_2)\right). \tag{12}$$

Dies vergleichen wir mit Gl. (8) von S. 610 in Bd. I und stellen fest, daß, abgesehen von dem konstanten Gliede $A - D$, welches in den Term-Differenzen herausfällt, beide Formeln ineinander übergehen, wenn wir setzen

$$x = \frac{h\nu_0}{4D}. \tag{13}$$

x und ν_0 sind nach der empirischen Struktur der Bandkanten bekannt. Gl. (13) liefert also den im Morseschen Ansatz zu benutzenden Wert des Koeffizienten D. Gleichzeitig liefert (3_2):

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 J\nu_0^2}{D}} = \sqrt{\frac{8\pi^2 J\nu_0 x}{h}}. \tag{14}$$

Die Gestalt der Potential-Kurve (2) ist daraufhin bestimmt. Ihr schematischer Verlauf ist durch Fig. 57 dargestellt. Die Unsymmetrie der Potentialmulde bei $\varrho = 1$, deren Stärke durch den Zahlenwert von x geregelt wird, bedingt den anharmonischen Charakter der Schwingungen.

Um die analytische Natur der in unsere Eigenfunktion eingehenden Polynome zu bestimmen, machen wir

$$\varphi = z^\alpha Q, \tag{15}$$

wobei sich nach dem Vorstehenden Q als Polynom vom Grade v ergeben wird. Beim Einsetzen von (15) in (9) entsteht nämlich, wenn man die Beziehungen (14) und (11) benutzt, nach Herausheben eines Faktors z eine Differentialgleichung von der Form der konfluenten hypergeometrischen Funktion, nämlich

$$(16) \quad z\,Q'' + (2\,\alpha + 1 - 2\,z)\,Q' + 2\,v\,Q = 0.$$

Sie wird integriert durch

$$(17) \quad Q = F\,(-v,\ 2\,\alpha + 1,\ 2\,z).$$

Dies bedeutet nach der Reihendarstellung der hypergeometrischen Funktion F in der Tat ein Poylnom vom Grade v. Das Resultat ist demjenigen beim Kratzerschen Ansatz in Gl. (II. 11. 31) auch formal ganz ähnlich. Übrigens kann man wegen (11) und (13) auch schreiben:

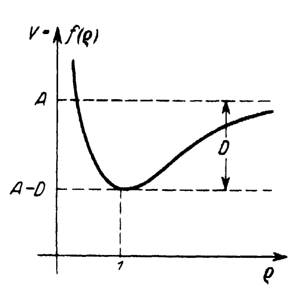


Fig. 57. Potential-Ansatz nach Morse für die Berechnung anharmonischer Schwingungen einer zweiatomigen Molekel.

$$(17a) \quad Q = F\left(-v,\ \frac{1}{x} - 2\,v,\ 2\,z\right).$$

Als Lösung von (7) folgt hieraus

$$(18) \quad R = e^{-\frac{y}{2x}} \left(\frac{y}{2\,x}\right)^{\frac{2}{x} - v - \frac{1}{2}} F\left(-v,\ \frac{1}{x} - 2\,v,\ \frac{y}{x}\right).$$

Wir haben noch ein Wort zu sagen über die angenäherte Berücksichtigung des Rotations-Terms. Ist j das Rotations-Quantum, so haben wir in Gl. (5) linker Hand das Glied aus Gl. (17) von S. 152 hinzuzufügen:

$$-\frac{j\,(j+1)}{\varrho^2}\,R.$$

Es ist ersichtlich, daß beim Übergang zur Variablen y, Gl. (7), die dann entstehende Differentialgleichung nicht mehr exakt gelöst werden kann. Wir bemerken aber, daß für die Umgebung der Potentialmulde, d. h. bei Beschränkung auf kleine Schwingungen, annahernd $\varrho = 1$ ist. Das von der Rotation herrührende Glied läßt sich dann angenähert durch

$$-j\,(j+1)\,R$$

ersetzen und mit der Konstanten A in der Klammer von Gl. (5) vereinigen zu

$$A + \frac{j\,(j+1)\,\hbar^2}{2\,J}.$$

Infolgedessen tritt auch in der endgültigen Formel (12) zu A das Glied hinzu:

$$\frac{j\,(j+1)\,\hbar^2}{2\,J}.$$

Das ist aber genau der Rotations-Bestandteil der Energie, wie wir ihn z. B. aus Gl. (29) von S. 156 her kennen.

10. Transformation der Wellengleichung in allgemeine krummlinige Koordinaten, Elimination von Bedingungsgleichungen
Zu Kap. II. § 12, Gl. [8]

Wir betrachten ein System von mehreren zunächst freien Massenpunkten. Ihre Koordinaten x_i und ihre Massen m_i wollen wir durchnumerieren von 1 bis n (n ist durch 3 teilbar; $x_1\, x_2\, x_3$ bedeuten die rechtwinkligen Koordinaten des ersten Massenpunktes, $m_1 = m_2 = m_3$ die Masse des ersten Punktes usf.). Dann wird die Hamiltonsche Funktion H der Wellenmechanik aus Zusatz 4, Gl. (15a) gegeben durch

$$H = \sum_1^n \frac{\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i}\right)^2 + V\psi^2 \tag{1}$$

und das dortige Variationsprinzip schreibt sich:

$$\delta\int H\,d\tau = 0, \quad \int \psi^2\,d\tau = 1, \quad d\tau = \prod_{i=1}^n d\,x_i. \tag{2}$$

Der Vorteil des Variations-Prinzips besteht, wie in der gewöhnlichen Mechanik, in seiner Unabhängigkeit von der speziellen Wahl der Koordinaten, wovon wir sogleich Gebrauch machen werden. Zuvor wollen wir aber noch die Koordinaten x_i ein wenig modifizieren, indem wir einführen

$$\xi_i = \sqrt{m_i}\,x_i. \tag{3}$$

Wir rechnen also jede Koordinate x_i mit dem Gewichte $\sqrt{m_i}$. Dies hat den Vorteil, daß sich das durch die kinetische Energie des Systems definierte n-dimensionale Linienelement ds^2 in euklidischer Form schreiben läßt. Es ist ja

$$T = \frac{1}{2}\sum m_i\left(\frac{d\,x_i}{d\,t}\right)^2 = \frac{1}{2}\sum\left(\frac{d\,\xi_i}{d\,t}\right)^2, \tag{3a}$$

also mit $d\,s^2 = \sum d\,\xi_i^2$:

$$T = \frac{1}{2}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2. \tag{3b}$$

Offenbar lassen sich in der n-fachen Mannigfaltigkeit der ξ_i geometrische Verhältnisse wie „Orthogonalität" oder „Äquidistanz" einfacher ausdrücken als in der dagegen verzerrten Mannigfaltigkeit der x_i.

Von den ξ_i gehen wir zu neuen krummlinigen Koordinaten q_k über, indem wir setzen

$$\xi_i = \xi_i(q_1, \ldots, q_n) = \xi_i(q_k). \tag{4}$$

Die Umkehrung dieser Gleichungen möge lauten

$$q_k = q_k(\xi_i). \tag{4a}$$

Wir bilden nun

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \psi}{\partial q_k}\, q_{ki}\sqrt{m_i} \tag{5}$$

mit der Abkürzung

$$q_{ki} = \frac{\partial q_k}{\partial \xi_i}; \tag{6}$$

q_{ki} ist die i-te Komponente des Normal-Vektors zu den Flächen $q_k = \text{Const}$

$$q_{ki} = \text{Grad}_i\, q_k, \tag{6a}$$

wobei die Gradienten-Bildung im euklidischen ξ-Raum vorzunehmen ist.

Aus (4a) folgt durch Differentiation nach t mit der Bedeutung (6) von q_{ki}

$$\dot{q}_k = \sum_i q_{ki}\, \dot{\xi}_i,$$

woraus wir als zusätzliche Darstellung von q_{ki} entnehmen:

$$q_{ki} = \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{\xi}_i}. \tag{6b}$$

Indem wir (5) auf der rechten Seite von (1) eintragen, entsteht

$$\sum \frac{1}{2\, m_i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i}\right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{k,l} g^{kl} \frac{\partial \psi}{\partial q_k} \frac{\partial \psi}{\partial q_l}; \tag{7}$$

hier ist gesetzt

$$g^{kl} = \sum_i q_{ki}\, q_{li} = \sum_i \frac{\partial q_k}{\partial \xi_i} \frac{\partial q_l}{\partial \xi_i} = (\text{Grad}\, q_k,\ \text{Grad}\, q_l). \tag{8}$$

Wir überzeugen uns sodann, daß dieselben Koeffizienten g^{kl} auch in dem klassisch-mechanischen Ausdruck der kinetischen Energie auftreten, sofern wir denselben als Funktion der den Geschwindigkeiten $\dot{q}$ kanonisch zugeordneten Impulse p bilden. Diesen Ausdruck wollen wir T_p nennen, im Gegensatz zu dem als Funktion der Geschwindigkeiten $\dot{q}$ aufgefaßten Ausdruck $T_{\dot{q}}$. Für letzteren folgt aus (3a) und (4)

$$T_{\dot{q}} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} g_{kl}\, \dot{q}_k\, \dot{q}_l \tag{9}$$

mit

$$g_{kl} = \sum_i \frac{\partial \xi_i}{\partial q_k} \frac{\partial \xi_i}{\partial q_l}. \tag{10}$$

Um andererseits den Ausdruck von T_p zu bilden, differentieren wir (3a) nach $\dot{\xi}_i$ und erhalten wegen der Identität $T \equiv T_{\dot{q}}$

$$\dot{\xi}_i = \sum_k \frac{\partial T_{\dot{q}}}{\partial \dot{q}_k} \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{\xi}_i}. \tag{11}$$

Indem wir (6b) und die wohlbekannte Gleichung

$$p_k = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} T_{\dot{q}} \tag{12}$$

benutzen, können wir statt (11) schreiben

$$\dot{\xi}_i = \sum_k q_{ki}\, p_k. \tag{12a}$$

Setzen wir dies in die Identität $T \equiv T_p$ ein, so folgt

$$T_p = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{kl} q_{ki}\, q_{li}\, p_k\, p_l. \tag{12b}$$

Der hier auftretende Koeffizient von $\frac{1}{2} p_k\, p_l$ ist nun, wie wir zeigen wollten, mit (8) identisch. Wir können daher auch schreiben

$$T_p = \frac{1}{2} \sum g^{kl}\, p_k\, p_l. \tag{13}$$

Gleichzeitig sehen wir, daß wir die rechte Seite des Ausdrucks (7) erhalten, wenn wir in (13) p durch $\partial \psi / \partial q$ ersetzen, was wir andeuten wollen durch

$$T_p\left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q}\right).$$

Der Ausdruck (1) geht dabei über in

$$H = \hbar^2\, T_p\left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) + V\, \psi^2. \tag{14}$$

Wir gehen zu Gl. (2), d. h. zum Variationsprinzip über. Dabei werden wir als ursprüngliche Integrations-Variable statt der x ebensogut und bequemer die ξ benutzen können. Indem wir sodann die q statt der ξ als Integrations-Variable einführen, haben wir zu ersetzen

$$d\tau \quad \text{durch} \quad D\, d q, \quad d\tau = \prod_{k=1}^{n} d\xi_k, \quad d q = \prod_{k=1}^{n} d q_k.$$

D bedeutet die n-reihige Funktional-Determinante

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial \xi_1}{\partial q_n} \\ \frac{\partial \xi_n}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial q_n} \end{vmatrix}. \tag{15}$$

Dieser Faktor D tritt sowohl im Variationsprinzip wie in der durch Gl. (2) damit verknüpften Zusatzbedingung $\int \psi^2\, d\tau = 1$ hinzu; der zu letzterer gehörende Multiplikator heiße W. Durch Ausführung der Variation erhält man die Wellengleichung im allgemeinen Koordinaten:

$$\hbar^2 \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left(D\, \frac{\partial T_p(q, p)}{\partial p_k}\right) + 2 D (W - V)\, \psi = 0, \tag{16}$$

wo ersichtlich in dem Ausdruck

$$\partial T_n \qquad \sum_l g^{kl}\, p_l$$

zu ersetzen ist

$$\text{ch} \quad \frac{\partial \psi}{\partial q_l}.$$

Wir haben noch zu zeigen, daß sich auch die Determinante D aus den g^{kl} berechnen läßt. Zu dem Zwecke betrachten wir neben D die „inverse" Funktional-Determinante

$$D_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial \xi_1} \dots \frac{\partial q_n}{\partial \xi_1} \\ \frac{\partial q_1}{\partial \xi_n} \dots \frac{\partial q_n}{\partial \xi_n} \end{vmatrix} \tag{17}$$

sowie ihr Quadrat und ihr Produkt mit D. Für das Quadrat erhält man nach dem Multiplikations-Satz der Determinanten (man multipliziere die Vertikal-Reihen miteinander):

$$D_1^2 = |g^{kl}|, \tag{18}$$

also die „Diskriminante" Δ der quadratischen Form (13). Andrerseits zeigt man nach demselben Satz (man multipliziere die Horizontal-Reihen miteinander):

$$D D_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 1 \tag{19}$$

und schließt aus (18) und (19)

$$D = \frac{1}{\sqrt{\Delta}}. \tag{20}$$

Besonders einfach liegen die Verhältnisse natürlich bei orthogonalen Koordinaten, also dann, wenn $T_{\dot q}$ in Gl. (9) nur die Quadrate, nicht die Produkte der $\dot q$ enthält. Wir schreiben dann

$$T_{\dot q} = \frac{1}{2} \sum g_{kk} \dot q_k^2, \quad g_{kl} = 0. \tag{21}$$

Dann folgt aus (11)

$$p_k = g_{kk} \dot q_k, \quad T_p = \frac{1}{2} \sum \frac{p_k^2}{g_{kk}} \tag{21a}$$

und aus (13)

$$g^{kk} = \frac{1}{g_{kk}}, \quad g^{kl} = 0.$$

Ferner wird

$$\Delta = \prod g^{kk} = (\prod g_{kk})^{-1}, \quad D = (\prod g_{kk})^{+1/2}.$$

Die Wellengleichung (16) wird daraufhin z. B. im Falle von drei Freiheitsgraden:

$$\frac{\partial}{\partial q_1} \sqrt{\frac{g_{22} g_{33}}{g_{11}}} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial q_2} \sqrt{\frac{g_{33} g_{11}}{g_{22}}} \frac{\partial \psi}{\partial q_2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \sqrt{\frac{g_{11} g_{22}}{g_{33}}} \frac{\partial \psi}{\partial q_3} + \frac{2}{\hbar^2} \sqrt{g_{11} g_{22} g_{33}} (W - V) \psi = 0. \tag{22}$$

Gleichung (16) mit dem Werte (20) von D ist bereits von Schrödinger[1] aufgezeigt und seitdem oft angewandt worden, nicht nur im Falle freier

[1]) Ann. d. Phys. **79**, 748 (1926), Gl. (31).

Partikeln, auf den wir uns bisher beschränkt haben (keine Bedingungsgleichungen), sondern auch im Falle gegenseitig gebundener Partikeln (ν Freiheitsgrade und $n - \nu$ Bedingungsgleichungen). Wir wenden uns diesem zweiten Falle zu.

Zunächst machen wir uns das Problem vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus klar. Hier führt man statt der kartesischen solche krummlinigen Koordinaten $q_1 \ldots q_\nu$, $q_{\nu+1} \ldots q_n$ ein, daß die Bedingungsgleichungen in der Schar:

$$q_\varkappa = \text{const}, \quad \varkappa = \nu + 1, \ldots, n$$

enthalten sind. Die übrigen Koordinaten beschreiben dann die Bewegung des Systems auf der „Fläche" (Hyperfläche). Das Vorhandensein einschränkender Bedingungen liefert für die klassische Mechanik zwei physikalische Aussagen (die lateinischen Indizes sollen im folgenden von 1 bis ν laufen, die griechischen von $\nu + 1$ bis n):

$$q_\varkappa = c_\varkappa = \text{const} \tag{23}$$

und durch Differentiation nach der Zeit:

$$\dot{q}_\varkappa = 0. \tag{23a}$$

Auf Grund dieser beiden Forderungen ist es ohne weiteres möglich, die Differentialgleichungen der Mechanik von den überzähligen Koordinaten zu befreien. Die weitere Behandlung wird damit eine Angelegenheit der inneren Eigenschaften der Bedingungsfläche. Wir wollen dies Verfahren zunächst unverändert auf die Wellenmechanik übertragen.

An die Spitze stellen wir die allgemeine n-dimensionale quadratische Form für die kinetische Energie (9), welche wir jetzt aber mit $T^*_{\dot{q}}$ bezeichnen wollen. Sie lautet ausführlich, aber unter Fortlassung der Summationszeichen geschrieben

$$T^*_{\dot{q}} = \tfrac{1}{2} g_{kl}\, \dot{q}_k \dot{q}_l + g_{k\lambda}\, \dot{q}_k \dot{q}_\lambda + \tfrac{1}{2} g_{\varkappa\lambda}\, \dot{q}_\varkappa \dot{q}_\lambda. \tag{24a}$$

Begeben wir uns auf die Bedingungsfläche, so erhalten wir wegen (23a)

$$T_{\dot{q}} = \tfrac{1}{2} g_{kl}\, \dot{q}_k \dot{q}_l. \tag{24b}$$

Nach der allgemeinen Impulsdefinition (12) ergibt sich für $k \leqq \nu$ sowohl aus (24a) wie aus (24b), wenn wir wieder (23a) berücksichtigen:

$$p_k = f_{kl}\, \dot{q}_l \text{ mit } g_{kl} = f_{kl}. \tag{25}$$

Die Bezeichnung f_{kl} haben wir eingeführt, um damit ausdrücklich auf die ν-dimensionale Mannigfaltigkeit unserer Hyperfläche hinzuweisen. Für die Definition von $p_\varkappa$ hingegen ($\varkappa > \nu$) haben wir (24a) zu verwenden. Wir erhalten:

$$p_\varkappa = g_{k\varkappa}\, \dot{q}_k \neq 0. \tag{25a}$$

Um sodann $T_{\dot{q}}$ in T_p umzurechnen, können wir entweder (24a) oder (24b) benutzen. Im ersten Falle führen wir die Umrechnung vor der Festlegung auf die Flächen $q_\varkappa = \text{const}$ aus. Wir erhalten nach dem Vorbilde von Gl. (13)

$$T^*_p = \tfrac{1}{2} g^{kl} p_k p_l + g^{k\lambda} p_k p_\lambda + \tfrac{1}{2} g^{\varkappa\lambda} p_\varkappa p_\lambda. \tag{26}$$

Im zweiten Falle lösen wir zunächst (25) nach den $\dot{q}$ auf. Sind f^{kl} die durch $|f_{kl}|$ dividierten Unterdeterminanten von f_{kl}, so gilt:

$$p_k f^{km} = f_{kl} f^{km} \dot{q}_l = \dot{q}_m. \tag{27}$$

In (24b) einsetzend, erhalten wir

$$T_p = \tfrac{1}{2} f^{mn} p_m p_n. \tag{28}$$

Auf der Bedingungsfläche müssen T^* und T einander gleich sein. Ersetzen wir daher die $p_\varkappa$ in (26) nach (25a) durch die $\dot{q}$ und diese nach (27) durch die p_k:

$$p_\varkappa = g_{l\varkappa} f^{kl} p_k, \tag{29}$$

so besteht die Möglichkeit, durch Koeffizientenvergleich von (26) und (28) zwischen den f^{kl} und den g^{kl} die folgende Relation festzustellen:

$$f^{kl} = g^{kl} + g^{k\lambda} g_{\lambda m} f^{ml} + g^{\varkappa\lambda} g_{\varkappa m} f^{mk} g_{\lambda n} f^{nl}. \tag{30}$$

Es gilt daher im allgemeinen:

$$g^{kl} \neq f^{kl}.$$

Je nachdem wir nun die quadratische Form T_p in (16) mit T_p^* in (26) oder mit T_p in (28) identifizieren, erhalten wir zwei verschiedene Wellengleichungen. Nur die im letzteren Falle entstehende Gleichung genügt der Forderung, allein von den inneren Eigenschaften der Bedingungsfläche, d. h. von den f^{kl} abzuhängen. Dementsprechend postulieren wir als Wellengleichung im Anschluß an (28)

$$\hbar^2 \frac{\partial}{\partial q_k} f^{kl} D' \frac{\partial \psi}{\partial q_l} + 2D'(W - V)\psi = 0, \tag{31}$$

wo $D' = 1/\sqrt{\Delta'}$ und Δ' die Diskriminante der quadratischen Form (28) ist.

Dies Verfahren ist aber vom strengen wellenmechanischen Standpunkt aus unzulässig. Die genaue Festlegung der Ortskoordinaten $q_\varkappa$ gemäß (23) hat wegen der Ungenauigkeitsrelation eine völlige Unschärfe der dazu konjugierten Impulse $p_\varkappa$ und damit der $\dot{q}_\varkappa$ zur Folge. Wir können also Gleichung (23a) nicht mehr exakt aufrechterhalten, wenn wir (23) fordern.

Wir müssen uns daher nach einem anderen Verfahren umsehen, um zu einer von den überzähligen Koordinaten $q_\varkappa$ unabhängigen Wellengleichung zu gelangen. Dazu betrachten wir die vollständige n-dimensionale Schrödinger-Gleichung (16), in der jetzt T_p durch T_p^* aus (26) ersetzt ist. Wir ordnen sie nach den freien Koordinaten q_k und den überzähligen $q_\varkappa$ und erhalten

$$\begin{aligned}\hbar^2 \left\{\frac{\partial}{\partial q_k} D g^{kl} \frac{\partial}{\partial q_l} + \frac{\partial}{\partial q_k} D g^{k\lambda} \frac{\partial}{\partial q_\lambda} + \frac{\partial}{\partial q_\varkappa} D g^{\varkappa l} \frac{\partial}{\partial q_l} + \frac{\partial}{\partial q_\varkappa} D g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial}{\partial q_\lambda}\right\}\psi \\ + 2D(W - V_1 - V_2)\psi = 0.\end{aligned} \tag{32}$$

Hier haben wir die potentielle Energie V in zwei Teile, V_1 und V_2, zerlegt. V_2 soll ein Sperrpotential sein, welches dafür sorgen soll, daß nur auf der Bedingungsfläche $q_\varkappa = c_\varkappa$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Null verschieden ist. Damit das erreicht wird, muß V_2 auf der Bedingungsfläche eine unendlich schmale Mulde besitzen. Die Tiefe dieser Mulde muß unendlich groß sein, denn

sonst würden wegen des Tunneleffekts immer einige Teilchen die Fläche $q_\varkappa = c_\varkappa$ verlassen. V_1 soll hingegen ein langsam veränderliches Potential im üblichen Sinne sein.

Wir versuchen nun (32) durch einen Produktansatz:

$$\psi = \psi_1(q_k)\,\psi_2(q_\varkappa) \tag{33}$$

zu befriedigen. ψ_2 wird dabei im wesentlichen durch das Sperrpotential V_2 bestimmt sein; es gilt also

$$\begin{cases} \psi_2 = 0 & \text{für } q_\varkappa \neq c_\varkappa, \\ \psi_2 = \infty & \text{für } q_\varkappa = c_\varkappa. \end{cases} \tag{34}$$

Die Ordnung des Unendlichwerdens ist natürlich so zu wählen, daß die Norm von ψ_2 endlich bleibt. ψ_1 hingegen wird sich als langsam veränderliche Funktion ergeben.

Damit die Separation (33) möglich ist, müssen offenbar die Glieder in (32), die sowohl $\partial/\partial q_k$ wie $\partial/\partial q_\varkappa$ enthalten, verschwinden. Wir verlangen also

$$g^{k\varkappa} = 0. \tag{35}$$

Dies bedeutet nach (8), daß die Flächen q_k = Const auf den Flächen $q_\varkappa$ = Const senkrecht stehen sollen.

Bei geeigneter Wahl von V_2, vgl. die späteren Beispiele, können wir jetzt die Gl. (32) in zwei Bestandteile separieren:

$$\hbar^2 \frac{\partial}{\partial q_k} D g^{kl} \frac{\partial \psi_1}{\partial q_l} + 2D(W_1 - V_1)\psi_1 = 0, \tag{36}$$

$$\hbar^2 \frac{\partial}{\partial q_\varkappa} D g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_\lambda} + 2D(W_2 - V_2)\psi_2 = 0 \tag{37}$$

mit

$$W = W_1 + W_2.$$

Dabei können wir in (36) die überzähligen Veränderlichen $q_\varkappa$ durch ihre auf der Bedingungsfläche gültigen Werte $c_\varkappa$ ersetzen. Der Fehler, den wir dadurch für $q_\varkappa \neq c_\varkappa$ begehen, spielt keine Rolle, da für $q_\varkappa \neq c_\varkappa$ die Gesamteigenfunktion wegen des Faktors $\psi_2(q_\varkappa)$ sowieso verschwindet. (36) beschreibt also die Bewegung des Systems auf der Bedingungsflache, (37) liefert beliebig schnelle Oszillationen relativ zur Bedingungsfläche, die wegen der Ungenauigkeitsrelation notwendig hinzukommen.

Im folgenden wollen wir uns nicht weiter um die keineswegs einfachen Bedingungen für die Möglichkeit dieser Separation[1]) kümmern, sondern nur die Frage untersuchen, ob Gl. (36) identisch ist mit der nach der Vorschrift von Schrödinger aufgestellten Gl. (31). Für die Übereinstimmung müssen wir fordern:

$$f^{kl} = g^{kl}, \tag{I}$$

$$D = D', \tag{II}$$

bis auf einen von q_k unabhängigen Proportionalitätsfaktor.

---

[1]) Vgl. hierzu H. P. Robertson, Mathem. Ann. **98**, 749 (1928).

Zu (I). Die Forderung (I) würde nach (30) erfüllt sein, wenn wir in (35) statt des Verschwindens der $g^{k\varkappa}$ dasjenige der $g_{k\varkappa}$ gefordert hätten. Wir zeigen aber, daß dieses aus jenem folgt. Die $g_{k\varkappa}$ sind ja gegeben durch die Unterdeterminanten der $g^{k\varkappa}$, die aus dem vollständigen n-dimensionalen Schema der g^{km} dadurch entstehen, daß man darin die k-te Zeile und die $\varkappa$-te Kolonne streicht. Dieses Schema hat wegen (35) die folgende Gestalt:

$$|g^{km}| = \begin{vmatrix} g^{kl} & 0 \\ 0 & g^{\varkappa\lambda} \end{vmatrix}. \tag{38}$$

Bei der genannten Streichung bleiben die Nullen im unteren linken Felde erhalten und bewirken das Verschwinden der fraglichen Unterdeterminanten. Wenn die Bedingungen (35) allgemein erfüllt sind, ist also auch der Forderung (I) genügt[1]).

Zu (II). Die Diskriminante $\varDelta$ der n-dimensionalen quadratischen Form (26) zerfällt nach (38) in das Produkt der beiden Determinanten $|g^{kl}|$ und $|g^{\varkappa\lambda}|$. Für erstere können wir auf unserer Bedingungsfläche mit der bei (31) gebrauchten Bezeichnung $\varDelta'$ schreiben: $|g^{kl}| = |f^{kl}| = \varDelta'$. Es ist also

$$\varDelta = \varDelta' |g^{\varkappa\lambda}|.$$

Hieraus folgt nach (20):

$$D = \frac{D'}{\sqrt{|g^{\varkappa\lambda}|}}. \tag{39}$$

Damit D längs der Bedingungsflache durch D' ersetzt werden kann, muß also:

$$|g^{\varkappa\lambda}| \text{ unabhängig von } q_k \text{ sein.}$$

Wir erreichen dies durch die etwas schärfere Forderung:

$$g^{\varkappa\lambda} \text{ unabhangig von } q_k. \tag{40}$$

Wenn (40) erfüllt ist, verlaufen die unserer Bedingungsfläche benachbarten Flachen $q_\varkappa = \text{Const}$ zu dieser äquidistant. Das von uns postulierte Sperrpotentional V_2 muß dann aus Separationsgründen eine reine Funktion der $q_\varkappa$, unabhängig von den q_k sein, so daß die Potentialmulde, in der die Oszillationen nach (37) verlaufen, überall gleiche Breite hat.

Beispiele.

1. Der Rotator im Raum. Wir haben diesen in Kap. I, S. 137, so behandelt, daß wir die Wellengleichung in raumlichen Polarkoordinaten anschrieben und darin $r = a$, $\partial/\partial r = 0$ setzten. Zur Begründung dieses wellenmechanisch

[1]) Forderung (I) verlangt viel weniger als (35), nämlich nur das Verschwinden der $g_{k\varkappa}$ längs der Bedingungsfläche, nicht wie (35) im ganzen Konfigurationsraum. Dieses Verschwinden kann man erreichen, ohne Abänderung des Verlaufs der q_k-Linien auf der Bedingungsfläche durch bloße Verfügung uber die noch weitgehend willkürliche Fortsetzung der q_k-Flächen außerhalb der Bedingungsfläche. Die Forderung (I) ist also immer erfüllbar, auch dann, wenn man die Gültigkeit der Gl (35) im Konfigurationsraum nicht direkt nachgewiesen hat.

zunächst bedenklichen Verfahrens verwiesen wir auf unseren gegenwärtigen Zusatz **10**. Wir haben uns also zu überzeugen, daß unter den früheren Verhältnissen unsere jetzigen Bedingungen (I) und (II) erfüllt sind.

Die Rolle der q_k spielen in unserem Beispiel die Winkel ϑ, φ, die der $q_\varkappa$ der konstant zu setzende Radius r. Die quadratischen Formen T_p^* und T_p aus (26) und (28) lauten

$$2\,m\,T_p^* = \frac{1}{r^2}\,p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\,p_\varphi^2 + p_r^2, \tag{41}$$

$$2\,m\,T_p = \frac{1}{r^2}\,p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\,p_\varphi^2. \tag{42}$$

Das Koeffizienten-Schema der $g^{k\,l}$ wird also (vom Faktor $2\,m$ abgesehen):

$$g^{k\,l} = \begin{vmatrix} f^{k\,l} & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{mit} \quad f^{k\,l} = \begin{vmatrix} \frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \end{vmatrix}. \tag{43}$$

Daß in der linken oberen Ecke von (43) die $f^{k\,l}$, d. h. die Koeffizienten der Form (42) auftreten, entspricht unserer Forderung (I), das Auftreten der 1 in der rechten unteren Ecke bedeutet, daß die Bedingung (40), also auch unsere Forderung (II) erfüllt ist. Wir waren also berechtigt, die Wellengleichung des Rotators, Gl. (18) von S. 37, nach der Schrödingerschen Vorschrift, Gl. (31) dieses Zusatzes, zu bilden. Das hinzuzudenkende Sperrpotential ist wie in (35) als reine Funktion von r anzusetzen, wobei die Äquipotential-Flächen $V_2 = \text{const}$ äquidistant werden.

2. Das ebene Kepler-Problem. Dieses wurde im „wellenmechanischen Ergänzungsbande", S. 80, in den Zylinder-Koordinaten r, φ, z behandelt, wobei die Bedingungsgleichung $z = \text{Const}$, $\frac{\partial}{\partial z} = 0$ lautete. Es war also $q_\varkappa = z$, $q_k = r$, φ. An die Stelle des Schemas (43) tritt daraufhin

$$g^{k\,l} = \begin{vmatrix} f^{k\,l} & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{mit} \quad f^{k\,l} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} \end{vmatrix}. \tag{44}$$

Den Forderungen (I) und (II) ist abermals genügt. Das Sperrpotential hat die Form $V_2(z)$, und die Wellengleichung wird nach (31) oder (36):

$$\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r\,\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\,m}{\hbar^2}\,(W_1 - V_1(r))\,\psi = 0. \tag{45}$$

Man könnte aber auch daran denken, dasselbe Problem in räumlichen Polar-Koordinaten zu behandeln mit der Bedingungsgleichung $\varphi = 0$ (Bewegung in der durch $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$ begrenzten Halbebene). Die Koordinaten q_k wären dann mit r, ϑ zu identifizieren und die überzählige Koordinate $q_\varkappa$ mit φ. Statt (42) ergibt sich dann

$$2\,m\,T_p = p_r^2 + \frac{1}{r^2}\,p_\vartheta^2, \tag{46}$$

und das Koeffizienten-Schema (43) ist folgendermaßen aufzuspalten:

$$g^{kl} = \begin{vmatrix} f^{kl} & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \end{vmatrix} \quad \text{mit} \quad f^{kl} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} \end{vmatrix}. \tag{47}$$

Jetzt ist zwar der Forderung (I), namlich $g^{kl} = f^{kl}$ genügt; auch läßt sich die jetzt maßgebende Wellengleichung:

$$\frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}(W - V_1 - V_2)\,\psi = 0$$

durch Einführung des Sperrpotentials

$$V_2 = \frac{\Phi(\varphi)}{r^2 \sin^2 \vartheta} \tag{48}$$

separieren in

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \sin\vartheta \frac{\partial \psi_1}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial \psi_1}{\partial \vartheta} + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin\vartheta (W - V_1)\,\psi_1 - \frac{\lambda}{\sin\vartheta}\psi_1 = 0 \tag{49}$$

(λ = Separations-Konstante) und in

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \varphi^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \Phi(\varphi)\,\psi_2 + \lambda\,\psi_2 = 0; \tag{50}$$

aber die Gl. (49) ist durchaus verschieden von (45). Der Grund ist der, daß unsere Forderung (II) nicht erfüllt ist. In der Tat widerspricht die aus (47) zu entnehmende Bedeutung von $g^{\varkappa\varkappa}$, namlich

$$g^{\varkappa\varkappa} = \frac{1}{r^2 \sin\vartheta},$$

der in (40) verlangten Unabhangigkeit von den q_k (hier von r, ϑ). Dementsprechend sind auch die aus (48) folgenden Aquipotentialflachen nicht aquidistant; die Potentialmulde V_2 hat an verschiedenen Stellen der Bedingungsflache verschiedene Breite.

Wir sehen daher Gl. (49) als unzulassige Formulierung des ebenen Kepler-Problems an und erkennen an diesem Beispiel die Bedeutung unserer Forderungen (I) und (II), durch welche das von Schrödinger angegebene, der allgemeinen Mechanik nachgebildete Verfahren in Gl. (31) zu prazisieren ist.

3. Die Rotation des starren Körpers. Im Anschluß an Kap. II, § 12, benutzen wir als unabhangige Koordinaten q_k der drei Rotations-Freiheitsgrade etwa die Eulerschen Winkel, vgl. ihre Definition auf S. 158. Die Starrheitsbedingungen zwischen irgend zwei Punkten P_m und P_n des Systems schreiben wir in der Form:

$$\varrho_{mn} = (x_m - x_n)^2 + (y_m - y_n)^2 + (z_m - z_n)^2 = \text{Const} \tag{51}$$

und führen die ϱ_{mn} als überzahlige Koordinaten $q_\varkappa$ ein. Der im ξ-Raum gebildete, in Gl. (8) gemeinte Gradient einer dieser Koordinaten hat sechs von Null verschiedene Komponenten; es ist nämlich

$$\left\{\begin{aligned} \text{Grad}\,\varrho_{ik} = 0, 0, 0, \ldots, &\frac{2}{\sqrt{m_i}}(x_i - x_k), \frac{2}{\sqrt{m_i}}(y_i - y_k), \frac{2}{\sqrt{m_i}}(z_i - z_k), \\ &\frac{-2}{\sqrt{m_k}}(x_i - x_k), \frac{-2}{\sqrt{m_k}}(y_i - y_k), \frac{-2}{\sqrt{m_k}}(z_i - z_k), 0, 0.. \end{aligned}\right. \tag{51a}$$

Die in (40) vorkommenden $g^{\varkappa\lambda}$ ergeben sich von da aus zu:

$$g^{\varkappa\lambda} = (\operatorname{Grad} \varrho_{ik}, \operatorname{Grad} \varrho_{lm})$$

$$= \begin{cases} 0, & \text{wenn } i, k, l, m \text{ voneinander verschieden,} \\ \frac{4}{m_k}\{(x_i - x_k)(x_l - x_k) + \cdots\} = \frac{4}{m_k}\overline{P_i P_k}\cdot\overline{P_l P_k}\cos(P_i P_k P_l) & \text{für } k = m, \\ \left(\frac{4}{m_i} + \frac{4}{m_k}\right)\{(x_i - x_k)^2 + \cdots\} = 4\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_k}\right)\overline{P_i P_k^2} & \text{für } \begin{matrix} i = l, \\ k = m \end{matrix} \end{cases}$$

und sind unabhängig von den q_k, wie es Gleichung (40) verlangt (Konstanz der Abstände und Winkel!).

Unsere Forderung (II) ist also erfüllt und wir können das zu den Starrheits-Bedingungen gehörende Sperrpotential V_2 als reine Funktion der Koordinaten (51) annehmen. Es ist in diesem Falle ohne weiteres anschaulich, daß die Oszillationen um die Bedingungsfläche unabhängig von der Lage des schweren Körpers im Raum, d. h. von den Eulerschen Winkeln verlaufen.

Daß auch die Forderung (I) stets erfüllbar ist, wurde allgemein in Anm. 1 S. 771 hervorgehoben. Wir waren also berechtigt, die Wellengleichung des Kreisel-Moleküls in (II. 12. 8) nach der Schrödingerschen Vorschrift (36) anzusetzen.

Wegen genauerer Durchführung der in diesem Zusatz aufgeworfenen Fragen vgl. man zwei Arbeiten von H. Welker[1]).

11. Zum Beweis von Schwerpunkts-, Flächensatz usw. in Kap. III, § 2

Wir gehen aus von den Ausdrücken (Id), (IId), (IIId) von S. 173 und zeigen, daß die Indentitat gilt:

$$\Delta u \operatorname{grad} u^* + \Delta u^* \operatorname{grad} u = \operatorname{div} T. \tag{1}$$

Hier ist T ein symmetrischer Tensor[2]) mit den Komponenten

$$T_{ik} = \frac{\partial u}{\partial x_i}\frac{\partial u^*}{\partial x_k} + \frac{\partial u^*}{\partial x_i}\frac{\partial u}{\partial x_k} - \delta_{ik}\sum_j \frac{\partial u}{\partial x_j}\frac{\partial u^*}{\partial x_j}. \tag{2}$$

i, k, j haben die Zahlenwerte 1, 2, 3, wobei $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ zu denken ist. δ_{ik} ist der bekannte Einheits-Tensor. div T meint einen Vektor, dessen i-Komponente gegeben wird durch

$$\sum^k \frac{\partial}{\partial x_k} T_{ik},$$

also nach (2) durch

$$\frac{\partial u}{\partial x_i}\sum \frac{\partial^2 u^*}{\partial x_k^2} + \frac{\partial u^*}{\partial x_i}\sum \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + \sum \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k}\frac{\partial u^*}{\partial x_k} + \sum \frac{\partial^2 u^*}{\partial x_i \partial x_k}\frac{\partial u}{\partial x_k}$$
$$- \frac{\partial}{\partial x_i}\sum \frac{\partial u}{\partial x_k}\frac{\partial u^*}{\partial x_k}.$$

---

[1]) Mathem. Ann. **113**, 304 (1936) und ZS. f. Phys. **101**, 95 (1936).

[2]) Unser T hängt enge mit dem von Schrödinger, Ann. d. Phys. 82, 265 (1927) eingeführten Tensor S zusammen.

Im letzten Gliede haben wir wegen der Bedeutung von δ_{ik} ersetzt

$$\delta_{ik} \sum \frac{\partial}{\partial x_k} \quad \text{durch} \quad \frac{\partial}{\partial x_i}$$

und haben für den in (2) benutzten Summations-Index j bequemerweise k geschrieben. Ausführung der Differentiation in diesem letzten Gliede zeigt unmittelbar, daß es sich gegen die beiden vorangehenden Glieder hebt. Die beiden ersten Glieder sind aber identisch mit der i-Komponente der linken Seite von (1). Hiernach ist Gl. (1) bewiesen.

Damit ist aber auch gezeigt, daß der Ausdruck (Id) von S. 173 verschwindet, was, wie wir sahen, zum wellenmechanischen Schwerpunktssatz führt. Denn es gilt ersichtlich, bei Streichung von Oberflächen-Integralen, die sich auf das Unendliche beziehen:

$$\int \operatorname{div} T\, d\tau = \sum \int \frac{\partial}{\partial x_k} T_{ik}\, d\tau = 0. \tag{3}$$

Sodann betrachten wir den Ausdruck (IId) von S. 173, dessen Integral sich nach (1) schreibt

$$I = \int [\mathfrak{r}, \operatorname{div} T]\, d\tau.$$

Indem wir die durch die Indizes $i\,k$ gegebene Komponente des Vektorproduktes betrachten, erhalten wir

$$I = \int \Big\{ x_i \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} T_{kj} - x_k \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} T_{ij} \Big\}\, d\tau.$$

Bei Ausführung partieller Integrationen verschwinden alle Terme, für die nicht $j = i$ bzw. $j = k$ ist, und es bleibt:

$$I = -\int \{ T_{ki} - T_{ik} \}\, d\tau = 0 \tag{4}$$

wegen der Symmetrie des Tensors T. Somit ist auch gezeigt, daß der Ausdruck in (IId) von S. 173 verschwindet, was, wie wir sahen, die wellenmechanische Gültigkeit des Flächensatzes zur Folge hat.

Wir kommen zu dem in (IIId) a. a. O. vorkommenden Integral:

$$I = \int (\mathfrak{r} \operatorname{div} T)\, d\tau. \tag{5}$$

Dies reduziert sich bei partieller Integration auf

$$-\int \sum T_{ii}\, d\tau = -\int \Big\{ 2 \sum \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial u^*}{\partial x_i} - 3 \sum \frac{\partial u}{\partial x_j} \frac{\partial u^*}{\partial x_j} \Big\}\, d\tau$$

$$= + \int \sum \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial u^*}{\partial x_i}\, d\tau = -\int u\, \Delta u^*\, d\tau = -\int u^*\, \Delta u\, d\tau.$$

Hiermit befinden wir uns in Übereinstimmung mit unserer Angabe über (IIId) in der letzten Zeile von S. 173, welche auf den Virialsatz der Wellenmechanik führte.

12. Ergänzungen zu den Sätzen über die Drehimpuls-Operatoren. Zum Schluß von Kap. III, § 3

Es handelt sich hier um die Eigenwerte der Operationen $\mathfrak{M}_z$ und $\mathfrak{M}^2$, die, wie wir l. c. sahen, gleichzeitig diagonalisiert werden können.

Dazu betrachten wir unser System von N Elektronen in einer beliebigen Konfiguration $x_k\, y_k\, z_k$ und unterwerfen es einer virtuellen Drehung als Ganzes, unter Festhaltung der gegenseitigen Entfernungen r_{ik} der Elektronen und ihrer Abstände r_k vom Kern. Wir zeigen, daß die virtuelle Änderung, die ψ dabei erleidet, gerade durch den Operator $\mathfrak{M}$ gegeben wird, daß nämlich gilt

$$\delta\psi = \frac{i}{\hbar}\,(\mathfrak{M}\,\delta\gamma)\,\psi. \tag{1}$$

$\delta\gamma$ ist der Winkel der virtuellen Drehung. Erfolgt diese z. B. um die z-Achse, so bedeutet $(\mathfrak{M}\,\delta\gamma)$ soviel wie $\mathfrak{M}_z\,\delta\gamma$. Dabei zerlegt sich $\mathfrak{M}_z$ wie auf S. 179, Gl. (17), in die von jedem einzelnen Teilchen herrührenden Beiträge:

$$\mathfrak{M}_z = \sum \mathfrak{M}_{z\,k}, \qquad \frac{i}{\hbar}\,\mathfrak{M}_{z\,k} = x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}. \tag{2}$$

Um (1) einzusehen, schreiben wir die Änderungen der Koordinaten $x_k\, y_k\, z_k$ bei unserer Drehung $\delta\gamma$ um die z-Achse hin:

$$\delta x_k = -\,y_k\,\delta\gamma, \quad \delta y_k = +\,x_k\,\delta\gamma, \quad \delta z_k = 0 \tag{3}$$

und bilden den Beitrag des $k$ten-Teilchens $\delta\psi_k$ zu $\delta\psi$:

$$\delta\psi_k = \frac{\partial\psi}{\partial x_k}\,\delta x_k + \frac{\partial\psi}{\partial y_k}\,\delta y_k + \frac{\partial\psi}{\partial z_k}\,\delta z_k = \left(-\,y_k\frac{\partial\psi}{\partial x_k} + x_k\frac{\partial\psi}{\partial y_k}\right)\delta\gamma. \tag{4}$$

Dies ist aber nach (2) nichts anderes als

$$\delta\psi_k = \frac{i}{\hbar}\,\mathfrak{M}_{z\,k}\,\delta\gamma.$$

Durch Summation über alle Beiträge $\delta\psi_k$ entsteht dann Gl. (1).

Wir wollen aber weiterhin die Operatoren $\mathfrak{M}$ nicht durch die $3N$ Koordinaten der Teilchen des Systems ausdrücken, sondern durch die drei Koordinaten, die den drei Freiheitsgraden des als starr gedachten Punktsystems entsprechen. Als solche wählen wir, wie in Kap. II, § 12, die Eulerschen Winkel ϑ, φ, χ (ϑ = Drehung um die „Knotenlinie", φ = Drehung um die „Vertikale" oder z-Achse, χ = Drehung um die „Figurenachse" oder Z-Achse). Da die Lage jedes unserer Punkte $x_k\, y_k\, z_k$ durch die $\vartheta\,\varphi\,\chi$ ausgedrückt werden können, dürfen wir schreiben:

$$\psi\,(x_k,\, y_k,\, z_k) = \Psi\,(\vartheta,\, \varphi,\, \chi). \tag{5}$$

Bei unseren virtuellen Drehungen gilt dann:

$$\delta\psi = \delta\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta}\,\delta\vartheta + \frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}\,\delta\varphi + \frac{\partial\Psi}{\partial\chi}\,\delta\chi. \tag{6}$$

Speziell bei der Drehung um die z-Achse ist $\delta\vartheta = \delta\chi = 0$, und stimmt das in (1) vorkommende $\delta\gamma$ mit $\delta\varphi$ überein. Wir haben also nach (1), (5) und (6)

$$\mathfrak{M}_z\,\psi = \frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}. \tag{7}$$

Dies ist Gl. (36) von S. 184, aus der wir dort in Gl. (37) auf die Ganzzahligkeit der Quantenzahlen M schlossen. Indem wir jetzt Ψ statt ψ geschrieben haben, deuten wir an, daß wir die Bewegungsfreiheit unseres Punktsystems durch die Bedingung der Starrheit beschränkt haben.

Wir müssen andrerseits $\mathfrak{M}_x \psi$ und $\mathfrak{M}_y \psi$ in den Eulerschen Winkeln ausdrücken. Dazu bedürfen wir einer kinematischen Vorbereitung. In Kap. II, § 12, Gl. (3a, b, c) sowie Fig. 14a, b haben wir die Winkelgeschwindigkeit ω zerlegt einerseits nach den mitbewegten Achsen $X\,Y\,Z$, andrerseits nach den Achsen der Eulerschen Winkel: Knotenlinie, Vertikale und Figurenachse. Die betr. Komponenten waren

einerseits	andrerseits
$\omega_X\ \omega_Y\ \omega_Z$	$\dot\vartheta,\ \dot\varphi,\ \dot\chi.$

Wir wollen jetzt ω zerlegen nach den raumfesten Achsen $x\,y\,z$ und

$$\omega_x\ \omega_y\ \omega_z \text{ ausdrücken durch } \dot\vartheta,\ \dot\varphi,\ \dot\chi.$$

Hierzu dienen die Fig. 58a, b. Fig. 58a zeigt, ebenso wie Fig. 14a, die Ebene durch die „Vertikale" (z-Achse) und die „Figurenachse" (Z-Achse).

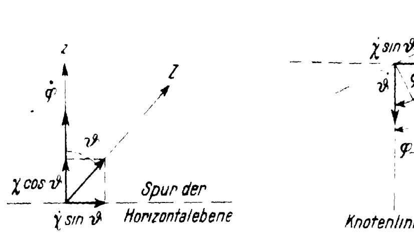


Fig. 58a. Projektion des Drehvektors $\omega = (\dot\vartheta, \dot\varphi\ \dot\chi)$ auf die Vertikale (z-Achse).

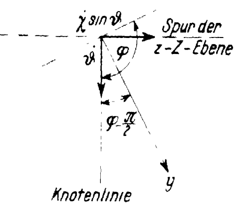


Fig. 58b. Projektion des Drehvektors ω in die Horizontalebene (x, y-Ebene).

In ersterer liegt die Drehgeschwindigkeit $\dot\varphi$, in letzterer die Drehgeschwindigkeit $\dot\chi$; die Komponente $\dot\vartheta$ liegt in der Knotenlinie, steht also senkrecht zur Zeichenebene. Die Projektion des Drehvektors auf die z-Achse wird also

$$\omega_z = \dot\varphi + \dot\chi \cos\vartheta. \tag{8a}$$

In Fig. 58a haben wir außerdem die „Spur der Horizontalebene" eingezeichnet. Die Projektion des Drehungsvektors auf diese ist

$$\omega_s = \dot\chi \sin\vartheta.$$

Fig. 58b stellt die Horizontalebene dar, mit der Spur der Zeichenebene von Fig. 58a, der „z—Z-Ebene". In der Zeichenebene von Fig. 58b liegt die Komponente $\dot\vartheta$ des Drehungsvektors, in Richtung der Knotenlinie, d. h. senkrecht

zur genannten Spur. Die Projektion des Drehvektors ω in die Horizontalebene wird daher

$$\omega_H^2 = \dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \, \dot{\chi}^2. \tag{8b}$$

Was wir gegenwärtig brauchen, sind aber die Projektionen von ω auf die Achsen x und y, die, vgl. Fig. 58b, mit der Knotenlinie die Winkel φ und $\varphi - \pi/2$ einschließen. Diese Projektionen sind:

$$\begin{cases} \omega_x = \cos\varphi \, \dot{\vartheta} + \sin\varphi \sin\vartheta \, \dot{\chi}, \\ \omega_y = \sin\varphi \, \dot{\vartheta} - \cos\varphi \sin\vartheta \, \dot{\chi}, \end{cases} \tag{8c}$$

woraus sich durch Quadrieren und Addieren natürlich wieder (8b) ergibt. Beim Vergleich von (8a, b, c) mit den früheren Gln. (3a, b, c) von S. 160 bemerkt man übrigens, daß beide miteinander identisch werden bei Vertauschung von φ und χ.

Wir gehen von den Drehgeschwindigkeiten $\omega_x \ldots \dot{\vartheta} \ldots$ über zu den virtuellen Drehungen $\delta\gamma_x \ldots \delta\vartheta \ldots$ und schreiben (8a, c) dementsprechend um in:

$$\begin{cases} \delta\gamma_x = \cos\varphi \, \delta\vartheta + \sin\varphi \sin\vartheta \, \delta\chi, \\ \delta\gamma_y = \sin\varphi \, \delta\vartheta - \cos\varphi \sin\vartheta \, \delta\chi, \\ \delta\gamma_z = \delta\varphi + \cos\vartheta \, \delta\chi. \end{cases} \tag{9}$$

Einsetzen in Gl. (1) ergibt:

$$\delta\psi = \delta\Psi = \frac{i}{\hbar} \{(\cos\varphi \, \mathfrak{M}_x + \sin\varphi \, \mathfrak{M}_y) \, \delta\vartheta + (\sin\vartheta (\sin\varphi \, \mathfrak{M}_x - \cos\varphi \, \mathfrak{M}_y) + \cos\vartheta \, \mathfrak{M}_z) \, \delta\chi + \mathfrak{M}_z \, \delta\varphi\} \Psi. \tag{10}$$

Wir vergleichen dies mit (6) und haben wegen der Willkür von $\delta\vartheta$, $\delta\chi$, $\delta\varphi$:

$$\cos\varphi \, \mathfrak{M}_x + \sin\varphi \, \mathfrak{M}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\vartheta},$$

$$\sin\vartheta (\sin\varphi \, \mathfrak{M}_x - \cos\varphi \, \mathfrak{M}_y) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\vartheta \, \mathfrak{M}_z.$$

$$\mathfrak{M}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Die letzte Gleichung ist uns bereits aus (7) bekannt. Die beiden ersten schreiben wir, nach Einsetzen von $\mathfrak{M}_z$:

$$\begin{cases} \cos\varphi \, \mathfrak{M}_x + \sin\varphi \, \mathfrak{M}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\vartheta}, \\ \sin\varphi \, \mathfrak{M}_x - \cos\varphi \, \mathfrak{M}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\chi} - \operatorname{ctg}\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \end{cases} \tag{11}$$

Hieraus folgt durch Zusammenfassung mit $\pm i$

$$\mathfrak{M}_x \mp i \mathfrak{M}_y = \frac{\hbar}{i} e^{\mp i\varphi} \left\{ \frac{\partial}{\partial\vartheta} \pm \frac{i}{\sin\vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \right\}$$

und durch Multiplikation dieser beiden Operatoren mit Rücksicht auf (III. 3. 33)

$$-\frac{1}{\hbar^2} (\mathfrak{M}_x^2 + \mathfrak{M}_y^2) = \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2\cos\vartheta \frac{\partial^2}{\partial\chi \, \partial\varphi} + \cos^2\vartheta \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right). \tag{12}$$

Sodann wegen (7):

$$(13)\qquad -\frac{1}{\hbar^2}\mathfrak{M}^2 = \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2\cos\vartheta\frac{\partial^2}{\partial\chi\,\partial\varphi} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right).$$

Wir wissen aber aus der zweiten Gl. (35) von S. 184, daß für unser ψ die Eigenwerts-Gleichung gilt: $\mathfrak{M}^2\,\psi = \Lambda\,\psi$. Sie besagt nach (13) das Bestehen der folgenden Differential-Gleichung für ψ:

$$(14)\qquad \left\{\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2\cos\vartheta\frac{\partial^2}{\partial\chi\,\partial\varphi} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) + \frac{\Lambda}{\hbar^2}\right\}\psi = 0.$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gl. (8) von S. 161, wenn wir dort setzen $J = K$ und $2\,J\,W = \Lambda$. Daraufhin entnehmen wir aus Gl. (21) von S. 163, wenn wir jetzt statt j lieber L schreiben,

$$(15)\qquad \Lambda = L\,(L+1)\,\hbar^2.$$

L ist dabei, ebenso wie das frühere j, eine positive ganze Zahl, die „Azimutal-Quantenzahl“, die aber nicht, wie das Schrodingersche l dem einzelnen Elektron, sondern dem System der N Elektronen zugeordnet ist. Man kann sie auch die totale Umlaufs-Quantenzahl nennen, da sie mit dem Umlaufs-Moment $\mathfrak{M}^2$ für sämtliche Elektronen zusammenhangt. In die Spektroskopie ist diese Quantenzahl zuerst von Russell und Saunders, vgl. Bd. I, S. 478, eingeführt.

Das Verfahren dieses Zusatzes entspricht durchaus der Ableitung der Flachensatze in der gewohnlichen Mechanik aus dem „Prinzip der virtuellen Arbeit“ bei einem Punktsystem mit nur inneren Kraften. Auch dort führt man eine virtuelle Drehung des Systems aus, bei dem die Konfiguration als starr gedacht wird, trotzdem das System beliebig in sich beweglich sein kann, und schließt aus dem Verschwinden der virtuellen Arbeit auf die Konstanz des Drehimpulses um die Achse der virtuellen Drehung. Der Unterschied ist nur der, daß in der Mechanik der Drehimpuls nach Richtung und Größe konstant wird, oder, was dasselbe bedeutet, daß die drei Komponenten $\mathfrak{M}_x\,\mathfrak{M}_y\,\mathfrak{M}_z$ unveränderliche Werte annehmen. Dagegen muß in der Wellenmechanik die Aussage der Konstanz beschrankt werden auf eine dieser Komponenten und auf die Quadratsumme $\mathfrak{M}^2$, weil nur diese beiden Größen nach S. 184 gleichzeitig mit H, dem Hamilton-Operator, vertauschbar sind.

Im speziellen betrachten wir schließlich den viel einfacheren und für die Wellenmechanik besonders wichtigen Fall eines Teilchens P (Kepler-Problem!). Da man hier die „Figurenachse“ durch P legen kann, verliert der um die Figurenachse gezahlte Eulersche Winkel χ seine geometrische Bedeutung, und es muß in allen Formeln werden

$$(15)\qquad \frac{\partial}{\partial\chi} = 0.$$

Die beiden anderen Eulerschen Winkel ϑ, φ werden gewöhnliche Polarwinkel[1]) des Punktes P im Koordinaten-System (r, ϑ, φ).

---

[1]) Um mit der üblichen Definition derselben in Einklang zu kommen, haben wir das bisherige φ mit $\varphi + \pi/2$ zu vertauschen, vgl. Fig. 58b, was in den Gln. (16) geschehen ist.

Wir schreiben jetzt in Übereinstimmung mit der Definition von $\mathfrak{M}$ in (2):

$$\frac{i}{\hbar}\,\mathfrak{M} = [\mathfrak{r}\ \mathrm{grad}],$$

wo $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor nach P ist. Aus (11), (7) und (13) erhalten wir dann wegen (15)

$$(16)\qquad [\mathfrak{r}\ \mathrm{grad}] = \begin{cases} -\sin\varphi\,\dfrac{\partial}{\partial\vartheta} - \cos\varphi\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\,\dfrac{\partial}{\partial\varphi}, \\[2mm] \cos\varphi\,\dfrac{\partial}{\partial\vartheta} - \sin\varphi\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\,\dfrac{\partial}{\partial\varphi}, \\[2mm] \dfrac{\partial}{\partial\varphi}; \end{cases}$$

$$(17)\qquad [\mathfrak{r}\ \mathrm{grad}]^2 = \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \mathrm{ctg}\,\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2},$$

$$= \frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Natürlich lassen sich diese Formeln, ohne den Umweg über die Eulerschen Winkel, einfacher direkt ableiten.

Fig. 59a. P_1 entsteht aus P durch Spiegelung am Nullpunkt 0 (Operation γ).

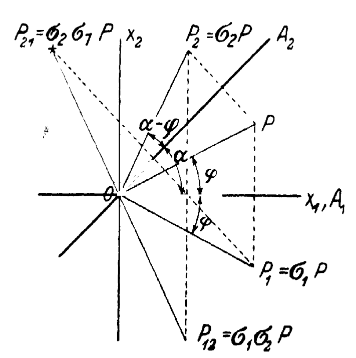


Fig. 59b. P_1 und P_2 entstehen aus P durch Spiegelung an den Achsen A_1 und A_2 (Operationen σ_1 und σ_2), P_{12} und P_{21} durch zweimalige Spiegelung (Operationen $\sigma_1\sigma_2$ und $\sigma_2\sigma_1$). Damit P_{12} und P_{21} diametral liegen ($\sigma_1\sigma_2 = -\sigma_2\sigma_1$), muß der Winkel α zwischen A_1 und A_2 gleich $\pi/4$ gewählt werden.

13. Zwei- und vierreihige Matrizen. Darstellung der hyperkomplexen γ-Einheiten durch Matrizen. Zu Kap. IV, § 5

Um der reichlich abstrakten Matrizen-Rechnung eine konkrete Unterlage zu geben, führen wir die Matrizen zunächst als geometrische Operationen ein, die wir auf gewisse Hilfsvariable x ausüben, und richten diese Operationen so ein, daß sie bei ihrer Zusammensetzung dieselben Eigenschaften besitzen, wie wir sie von unseren γ-Einheiten gefordert haben. Wenn wir das erreicht haben, sind die in Matrizenform geschriebenen Operationen ein vollgültiger Ersatz der γ, d. h. wir haben unsere γ durch Matrizen dargestellt. Vorab sei bemerkt, daß die hierbei zu benutzenden Hilfsvariablen x nichts mit den Raum-Zeit-Koordinaten der Relativitätstheorie zu tun haben.

Wir beginnen mit dem trivalen Fall einer Einheit γ und einer Variablen x. γ hat dann nur der einen Forderung zu genügen $\gamma^2 = 1$. Wir folgern daraus

$$\gamma = \pm 1.$$

Fassen wir γ als Operator auf, der auf x auszuüben ist, so bedeutet $\gamma x = +x$ die Identität, $\gamma x = -x$ die Spiegelung am Nullpunkt, die den Punkt P in $P_1 = -P$ überführt, vgl. Fig. 59a.

Sodann betrachten wir den Fall zweier Operationen, die wir aber, um mit Früherem in Einklang zu bleiben, nicht $\gamma_1 \gamma_2$, sondern $\sigma_1 \sigma_2$ nennen wollen, und zweier Variabeln x_1, x_2. Die $\sigma_1 \sigma_2$ sollen denselben Forderungen genügen, die wir an die $\gamma_1 \gamma_2$ stellen, also

$$\text{(1a)} \quad \sigma_1 \sigma_2 = -\sigma_2 \sigma_1. \qquad \text{(1b)} \quad \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = 1.$$

Wir wählen, um (1a) zu erfüllen, σ_1 und σ_2 als Spiegelungen, σ_1 als Spiegelung an einer Achse A_1, als welche wir die x_1-Achse nehmen können, σ_2 als Spiegelung an einer Achse A_2, die mit A_1 den Winkel α bilden möge (vgl. Fig. 59b). σ_1 verwandelt einen beliebig angenommenen Punkt P in P_1, σ_2 denselben Punkt P in P_2. Der kombinierten Operation $\sigma_1 \sigma_2$ (erst σ_2, dann σ_1) entspreche der Punkt P_{12}, der Kombination $\sigma_2 \sigma_1$ der Punkt P_{21}. Wir schreiben die Winkel auf, unter denen diese Punkte, von der x_1-Achse gezählt, liegen, wobei φ der zum Ausgangspunkt P gehörende Winkel sein möge:

P	P_1	P_2	P_{12}	P_{21}
φ	$-\varphi$	$\varphi + 2(\alpha - \varphi)$	$-\varphi - 2(\alpha - \varphi)$	$-\varphi + 2(\alpha + \varphi)$

Die Forderung (1a) ist gleichbedeutend damit, daß P_{12} und P_{21} zueinander diametral liegen, ihre Winkel sich also um π unterscheiden sollen. Das besagt:

$$-\varphi + 2(\alpha + \varphi) + \varphi + 2(\alpha - \varphi) = 4\alpha = \pm \pi.$$

Die Achsen A_1 und A_2 müssen also miteinander einen Winkel von 45^0 bilden. Unser Resultat ist eindeutig bis auf eine gemeinsame Drehung der Achsen in ihrer Ebene und abgesehen davon, welche von beiden wir A_1 oder A_2 nennen wollen. Auch die Bedingungen (1b) sind offenbar bei unseren Spiegelungen erfüllt.

Unser Resultat erinnert an die Symmetrie-Charaktere der Kristallographie. Sprechen wir von einem „zweidimensionalen Kristall mit quadratischer Elementarzelle", so sind dessen Symmetrie-Elemente: Spiegelung an den Seiten und Spiegelung an den Diagonalen des Quadrates.

Wir schreiben jetzt die linearen Transformationen auf, die den Operationen σ_1 und σ_2 entsprechen. x_1, x_2 seien die Koordinaten des Ausgangspunktes P, x_1', x_2' die des transformierten Punktes P_1 bzw. P_2. Wir haben ersichtlich in üblicher schematischer Schreibweise:

(2)

σ_1:

	x_1	x_2
x_1'	1	0
x_2'	0	-1

σ_2:

	x_1	x_2
x_1'	0	1
x_2'	1	0

Welches Schema entspricht dann den Folgen $\sigma_1 \sigma_2$ und $\sigma_2 \sigma_1$? Wir untersuchen dies zunächst an den allgemeinen Transformationen

$$A \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x_1' & a_{11} & a_{12} \\ x_2' & a_{21} & a_{22} \end{array} \right. \qquad B \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x_1' & b_{11} & b_{12} \\ x_2' & b_{21} & b_{22} \end{array} \right.$$

Wir wenden also, um $A\,B$ zu bilden, auf den schon durch B transformierten Punkt x_1', x_2' die Operation A an und erhalten einen Punkt x_1'', x_2'', nämlich:

$$\begin{aligned} x_1'' &= a_{11} x_1' + a_{12} x_2' = a_{11} (b_{11} x_1 + b_{12} x_2) + a_{12} (b_{21} x_1 + b_{22} x_2) \\ &\qquad = (a_{11} b_{11} + a_{12} b_{21}) x_1 + (a_{11} b_{12} + a_{12} b_{22}) x_2, \\ x_2'' &= a_{21} x_1' + a_{22} x_2' = a_{21} (b_{11} x_1 + b_{12} x_2) + a_{22} (b_{21} x_1 + b_{22} x_2) \\ &\qquad = (a_{21} b_{11} + a_{22} b_{21}) x_1 + (a_{21} b_{12} + a_{22} b_{22}) x_2. \end{aligned}$$

Das Resultat ist die S. 190 definierte „Matrizen-Multiplikation", nur hier übertragen von den unendlich-gliedrigen auf die zweigliedrigen Schemata. Die „zusammengesetzte Matrix" $A\,B$ wird also gebildet nach der Regel: Zeile von A $\times$ Kolonne von B und wird dargestellt durch das Schema ($k = 1, 2$):

$$A\,B \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x_1'' & \sum a_{1k} b_{k1} & \sum a_{1k} b_{k2} \\ x_2'' & \sum a_{2k} b_{k1} & \sum a_{2k} b_{k2} \end{array} \right.$$

Angewandt auf unsere Operationen σ_1 und σ_2 ergibt die Regel offenbar, wenn wir weiterhin die Variablen x fortlassen:

$$(3) \qquad \sigma_1 \sigma_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_{21} = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = -\sigma_{12},$$

wie Gl. (1a) forderte und wie wir bereits in Fig. 59b festgestellt haben.

Zu σ_1, σ_2 nehmen wir die (ebenfalls auf 1 normierte) Operation $\sigma_3 = i\,\sigma_1 \sigma_2$ hinzu; wir setzen also mit Rücksicht auf (2) und (3):

$$(4) \qquad \sigma_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{vmatrix}.$$

Diese drei Operationen erfüllen für jedes Paar von Indizes k, l die Bedingung

$$(4a) \qquad \sigma_k \sigma_l = -\sigma_l \sigma_k, \qquad (4b) \quad \sigma_k^2 = 1.$$

Infolgedessen sind diese σ isomorph mit unserem Spinoperator $\vec{\sigma}$ von S. 221 und unterscheiden sich nach Gl. (7a), S. 240, von den Quaternionengrößen i, j, k nur durch ihre Normierung. Nehmen wir noch die „Einheits-Matrix"

$$(4c) \qquad 1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

hinzu, so haben wir in (4) und (4c) eine Matrix-Darstellung der vollständigen Quaternionen-Gruppe.

Es ist interessant zu bemerken, daß es im Gebiete **dreier** Variabler Matrizen des von uns geforderten Charakters nicht geben kann (nach freundlicher persön-

licher Mitteilung von Herrn S. Bochner). Wir wenden uns daher sogleich zu Matrizen mit vier Reihen und Kolonnen und versuchen diese aus unseren zweireihigen Matrizen σ aufzubauen.

Zu diesem Ziele liegt folgender Weg nahe: Wir wenden auf zwei unserer vier Variablen $x_1 \ldots x_4$, z. B. auf $x_1\, x_2$, eine unserer zweidimensionalen σ-Transformationen an und auf die beiden anderen Variablen, also x_3, x_4, dieselbe oder eine andere der σ-Transformationen. Zwei der so entstehenden vierreihigen Matrizen schreiben wir übersichtlich

$$\gamma = \begin{vmatrix} \sigma_a & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix}, \qquad \gamma' = \begin{vmatrix} \sigma'_a & 0 \\ 0 & \sigma'_b \end{vmatrix},$$

wobei also sowohl die σ wie die Nullen als zweireihige Matrizen zu denken sind. Nach der obigen Regel: Zeilen $\times$ Kolonnen, die sich selbstverständlich auf Matrizen beliebiger Reihenzahl ausdehnt, erhält man:

$$\text{(5a)} \qquad \gamma^2 = \begin{vmatrix} \sigma_a^2 & 0 \\ 0 & \sigma_b^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1, \quad \text{ebenso} \quad \gamma'^2 = 1$$

und

$$\text{(5b)} \qquad \gamma\,\gamma' = \begin{vmatrix} \sigma_a\,\sigma'_a & 0 \\ 0 & \sigma_b\,\sigma'_b \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \sigma'_a\,\sigma_a & 0 \\ 0 & \sigma'_b\,\sigma_b \end{vmatrix} = -\gamma'\,\gamma.$$

Die so gebildeten Matrizen genügen mithin den an die γ gestellten Forderungen. Es kommt also nur noch darauf an, solche vier γ zu finden, die voneinander unabhängig sind. Das folgende Quadrupel, in dem wir σ_a die Reihe der Werte (4) und (4c) durchlaufen lassen, aber σ_b festhalten, genügt dem nicht:

$$\text{(6)} \quad \gamma_1 = \begin{vmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{vmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix}, \quad \gamma_3 = \begin{vmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix}.$$

Denn es besteht (wegen $\sigma_1\,\sigma_2 = i\,\sigma_3$, Gl. (3) und (4)) die Beziehung

$$\text{(7)} \quad \gamma_1\,\gamma_2 = \begin{vmatrix} \sigma_1\,\sigma_2 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = i \begin{vmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = i \begin{vmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sigma_b \end{vmatrix} = i\,\gamma_3\,\gamma_4$$

Dagegen wird die Forderung der gegenseitigen Unabhängigkeit erfüllt von dem schon im „Ergänzungsband" gewählten[1]) Matrizen-Schema, welches in unseren jetzigen Bezeichnungen heißt:

$$\text{(8)} \quad \gamma_1 = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{vmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{vmatrix}, \quad \gamma_3 = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Diese γ unterscheiden sich von den bei Dirac[2]) angegebenen, dort mit α bezeichneten Größen nur in der Reihenfolge und im Vorzeichen. Der Zusammenhang zwischen den Diracschen α und unseren γ in (8) ist dieser:

$$\alpha_1 = \gamma_2, \; \alpha_2 = -\gamma_1, \; \alpha_3 = \gamma_3, \; \alpha_4 = \gamma_4.$$

---

[1]) Gl. (65) und (75) von S. 326 und S. 330 daselbst. Den dort unbestimmt gelassenen Faktor p haben wir im Text gleich i gesetzt.

[2]) In seiner ersten, S. 217 zitierten Arbeit über das Spin-Elektron S. 614 und S. 615 oben.

Man hat also nach (4) und (8) ausgeschrieben:

$$(9)\quad \alpha_1 = \begin{vmatrix} & & & 1 \\ & & 1 & \\ & 1 & & \\ 1 & & & \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{vmatrix} & & & -i \\ & & +i & \\ & -i & & \\ +i & & & \end{vmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{vmatrix} & & 1 & \\ & & & -1 \\ 1 & & & \\ & -1 & & \end{vmatrix}, \quad \alpha_4 = \begin{vmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{vmatrix}.$$

Übrigens beachte man den hermitischen Charakter dieser Matrizen (zwei symmetrisch zur Hauptdiagonalen stehende Elemente sind konjugiert imaginär).

Ebenso wie die $\gamma_1 \ldots \gamma_4$ lassen sich nun alle Produkte der γ und daher alle unsere 16 hyperkomplexen Einheiten durch vierreihige Matrizen darstellen, nach Ausführung der betr. Matrizen-Multiplikationen. Da sich die allgemeinste hyperkomplexe Zahl A additiv aus diesen Einheiten zusammensetzt mit Coeffizienten a, die dem gewöhnlichen Zahlbereich angehören, so wird auch jede solche Zahl A durch eine vierreihige Matrix dargestellt, etwa in der Form

$$(10)\qquad A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & a_{14} \\ a_{21} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{41} & \cdot & \cdot & a_{44} \end{vmatrix}.$$

Wir wollen uns an diesem Schema die reduzierende Wirkung der Nullteiler (vgl. S. 246) klarmachen. Wir kennen von dorther die beiden Nullteiler

$$\tfrac{1}{2}(1 + \gamma_4) \quad \text{und} \quad \tfrac{1}{2}(1 - \gamma_4).$$

Hier ersetzen wir γ_4 durch die Matrix aus (8) und 1 durch die vierreihige Einheitsmatrix. Wir erhalten dann durch Zusammenziehung beider:

$$(11)\qquad \tfrac{1}{2}(1 + \gamma_4) = \begin{vmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{vmatrix}, \quad \tfrac{1}{2}(1 - \gamma_4) = \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{vmatrix}.$$

Multiplizieren wir nun (10) mit (11) nach der Regel Zeilen $\times$ Kolonnen, so bleiben von dem 16-gliedrigen Schema (10) nur 8 von Null verschiedene Stellen übrig; es wird nämlich

$$(11\text{a})\quad \tfrac{1}{2}A(1 + \gamma_4) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{41} & a_{44} & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \tfrac{1}{2}A(1 - \gamma_4) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & a_{13} & a_{14} \\ 0 & 0 & a_{23} & a_{24} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}.$$

Wir sprachen in diesem Falle S. 246 von dem Reduktionsgrad $\frac{1}{2}$. Denselben Reduktionsgrad hat

$$(12)\qquad \tfrac{1}{2}(1 + i\gamma_{12}) = \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1 \end{vmatrix}.$$

Bildet man nun aber das Produkt von (11) und (12), so entsteht eine Matrix, in der nur eine Stelle nicht gleich Null ist:

$$
(13) \quad \begin{cases} \Gamma_1 = \frac{1}{4}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_{12}) = \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{vmatrix}, \\ \Gamma_2 = \frac{1}{4}(1-\gamma_4)(1+i\gamma_{12}) = \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1 \end{vmatrix}. \end{cases}
$$

Multipliziert man also die allgemeine Matrix A mit einer dieser einstelligen Matrizen, so verschwinden alle Kolonnen bis auf eine. Z. B.

$$
(13a) \quad A\,\Gamma_1 = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & 0 \\ . & . & . & . \\ 0 & a_{24} & 0 & 0 \end{vmatrix}.
$$

Der Reduktionsfaktor ist $\frac{1}{4}$. Bei Multiplikation mit einem Nullteiler dieses Typs wird jede hyperkomplexe Zahl unseres Korpers auf eine einkolonnige Matrix reduziert. Dasselbe gilt von jeder Funktion unseres Korpers. Wir haben hier den eigentlichen Grund dafur, daß die gewöhnliche Darstellung der Dirac-Theorie von „vier Dirac-Funktionen" $\psi_1 \,.\,.\, \psi_4$ und von „vier Dirac-Differentialgleichungen" handelt. Man schreibt diese vier Funktionen im Sinne unseres Schemas (13a) haufig als „Vertikal-Matrix":

$$
(14) \quad \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{vmatrix}.
$$

Die vier Dirac-Gleichungen des Kepler-Problems in der Form (37) von S. 293 ergeben sich dann aus (IV. 7. 1) als formale Produkte der Grundmatrizen γ mit dieser Vertikal-Matrix[1]).

Zu einem systematischen Aufbau von vierreihigen Matrizen unseres Typs aus zweireihigen verhilft ein allgemeiner Satz von Clifford[2]), der auf unseren Fall spezialisiert lautet: Man erhält den Zahlkörper unserer 16 Einheiten, wenn man von einem Quaternionen-Körper q ausgeht und in diesem die Koeffizienten der q-Einheiten nicht als gewöhnliche Zahlen, sondern selbst wieder als Zahlen eines Quaternionen-Körpers p wählt, wobei die Einheiten p und q miteinander vertauschbar sein müssen.

---

[1]) Abgesehen von der Numerierung der ψ und von belanglosen, in die Definition der ψ aufzunehmenden Faktoren $\pm i$.

[2]) Vgl. hierzu den Anhang zu der S. 252 zitierten Arbeit von W. Franz.

14. Variationsprinzip in der Dirac-Theorie. Zu Kap. IV, § 3

Der S. 228 dargestellte Formalismus verlangt nach einer Zusammenfassung im Sinne der Variations-Rechnung. Wenn man Gl. (1), l. c., mit dem vierdimensionalen Raumelement

$$d\,T = d\,x_1\,d\,x_2\,d\,x_3\,d\,x_4 = d\,\tau\,d\,x_4 \tag{1}$$

multipliziert und über ein beliebiges Gebiet G integriert, so entsteht rechts eine Größe C, die nur von den Werten der u, v auf der Berandung abhängt, und es gilt für zunächst ganz beliebige Funktionen u und v

$$J = K + C, \tag{2}$$

$$J = \int v\,(\overrightarrow{L}\,u)\,d\,T, \quad K = \int (v\,\overleftarrow{M})\,u\,d\,T. \tag{3}$$

Wir variieren die u, v unter der Festsetzung, daß auf der Berandung $\delta u = 0$, $\delta v = 0$ gelte, während im Innern die δu, δv willkürlich und unabhängig voneinander gewählt werden sollen, und stellen das Variationsprinzip auf:

$$\delta J = 0, \tag{4}$$

welches nach (2) auch zur Folge hat

$$\delta K = 0. \tag{4a}$$

Nach (3) gilt

$$\begin{aligned} \delta J &= \int \delta v\,(\overrightarrow{L}\,u)\,d\,T + \int v\,(\overrightarrow{L}\,\delta u)\,d\,T \\ &= \qquad " \qquad + \int (v\,\overleftarrow{M})\,\delta u\,d\,T. \end{aligned}$$

Die hier vorgenommene Umformung des zweiten Integrals folgt unmittelbar aus der Definition von L und M in den Gln. (IV. 3. 2) und (IV. 3. 4). Aus unserer Forderung (4) schließen wir nun wegen der Willkur der δu, δv auf:

$$(\overrightarrow{L}\,u) = 0, \quad (v\,\overleftarrow{M}) = 0.$$

Zu dem gleichen Ergebnis würde die Forderung (4a) führen. Unser Variationsprinzip sondert also aus der Gesamtheit der Funktionenpaare u, v gerade die Lösungen der Dirac-Theorie aus und faßt diese Theorie in einer bezüglich der u, v symmetrischen Form zusammen.

Gehen wir zum stationären Fall über, so haben wir zu setzen:

$$u = \psi\,e^{-\frac{i E}{\hbar} t}, \quad v = \chi\,e^{+\frac{i E}{\hbar} t},$$

wo sich χ aus ψ nach der Regel von S. 229 ableitet. $v\,(\overrightarrow{L}\,u)$ wird dann von t unabhängig. Wählt man also das Gebiet G zylindrisch nach der vierten Koordinate, z. B. von der Höhe 1, so geht $\int d\,T$ über in $\int d\,\tau$ und man erhält aus (3)

$$J = \int \chi\,(\overrightarrow{L_1}\,\psi)\,d\,\tau - \frac{E}{\hbar\,c}\int \chi\,\gamma_4\,\psi\,d\,\tau, \tag{5}$$

wo L_1 aus L entsteht durch Weglassen des den Zeit-Gradienten enthaltenden Gliedes. Nach der Normierungs-Bedingung (IV. 3. 12) ist das zweite Integral dieses Ausdrucks gleich dem fest vorgegebenen Reduktionsfaktor Γ. Bilden wir also die Variation (4) mit der Nebenbedingung

$$\delta \int \chi \gamma_4 \psi \, d\tau = 0 \tag{5a}$$

(festgehaltene Normierung), so reduziert sich (4) auf

$$\delta J_1 = 0, \quad J_1 = \int \chi (\vec{L}_1 \psi) \, d\tau. \tag{6}$$

Das heißt: Die Werte von J_1, die dem normierten Funktionenpaar ψ, χ der Dirac-Theorie entsprechen, sind Extremalwerte. Diese Extremalwerte liefern zugleich die Reihe der Eigenwerte E, welche zu der Reihe der Eigenfunktions-Paare ψ, χ gehoren. Denn aus (5) folgt mit Rücksicht auf die Normierung der $\psi \chi$:

$$E \Gamma = \hbar c J_1; \tag{7}$$

in der Tat ist in (5) $J = 0$ zu setzen, mit Rucksicht auf $\vec{L} u = 0$.

Unser relativistisches Variations-Prinzip ist hiernach durchaus analog zu dem nicht-relativistischen in Zusatz 4, Gl. (15a, b). Allerdings muß man, bevor man zur numerischen Verwertung desselben schreiten kann, die Gl. (7) mittels des Reduktionsfaktors Γ von den darin vorkommenden γ-Faktoren befreien.

Eine Anwendung dieses Variations-Prinzips hat B. Swirles[1]) ausgearbeitet.

15. Rechnerische Ergänzungen zum relativistischen Kepler-Problem. Zu Kap. IV, § 7

A. Der Operator $([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})$.

Wir stutzen uns auf den Schluß von Zusatz 12, wo wir $[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]$ in Polar-Koordinaten transformiert haben. Aus Gl. (16) daselbst folgt

$$\begin{aligned} (1) \quad & [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_x \gamma_1 + [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_y \gamma_2 \\ &= \gamma_1 \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cos\varphi \operatorname{ctg}\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) + \gamma_2 \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \sin\varphi \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &= \gamma_2 (\cos\varphi + \gamma_{12} \sin\varphi) \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \gamma_1 (\cos\varphi + \gamma_{12} \sin\varphi) \operatorname{ctg}\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned}$$

und

$$[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_z \gamma_3 = \gamma_3 \frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{2}$$

Diese Operatoren (1) und (2) haben wir auf die beiden Glieder von (IV. 7. 27) anzuwenden, die wir bezüglich ihrer φ-Abhangigkeit wie in (IV. 7. 26) zusammenfassen zu

$$e^{i \gamma_{12} \mu \varphi}, \quad \mu = \begin{cases} m - 1/2 \\ -(m + 1/2). \end{cases} \tag{3}$$

[1]) Proc. Roy. Soc. **152, 625** (1935). Es handelt sich um die relativistische Verallgemeinerung der Hartreeschen Methode des self-consistent field.

In beiden Gliedern kann also die Differentiation nach φ ersetzt werden durch die Multiplikation mit $\gamma_{12}\mu$. Dadurch geht die rechte Seite von (2) über in:

$$\gamma_3 \frac{\partial}{\partial\varphi} = \gamma_3\gamma_{12}\mu = \mu\,\tau, \quad \tau = \gamma_{123} \tag{4}$$

und die von (1) in:

$$\gamma_2\, e^{\gamma_{12}\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \mu \operatorname{ctg}\vartheta\right); \tag{5}$$

Aus (4) und (5) ergibt sich durch Addition bei der Anwendung auf $P_n^\mu e^{\gamma_{12}\mu\varphi}$:

$$\begin{aligned}([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, P_n^\mu\, e^{\gamma_{12}\mu\varphi} = \tau\,\mu\, P_n^\mu\, e^{\gamma_{12}\mu\varphi} \\ + \gamma_2\, e^{\gamma_{12}(\mu+1)\varphi}\left(\frac{d}{d\vartheta} - \mu \operatorname{ctg}\vartheta\right) P_n^\mu.\end{aligned} \tag{6}$$

Wir erinnern an die für positive und negative μ gültige Definitions-Gleichung (I. 3. 16b) (n vorübergehend als positiv vorausgesetzt):

$$2^n\, n!\, P_n^\mu(x) = \sin^\mu\vartheta \frac{d^{n+\mu}}{d\,x^{n+\mu}}(x^2-1)^n, \quad x = \cos\vartheta$$

und differentiieren sie nach ϑ:

$$\begin{aligned}2^n\, n!\, \frac{d}{d\vartheta} P_n^\mu = \mu \cos\vartheta \sin^{\mu-1}\vartheta \frac{d^{n+\mu}}{d\,x^{n+\mu}}(x^2-1)^n \\ - \sin^{\mu+1}\vartheta \frac{d^{n+\mu+1}}{d\,x^{n+\mu+1}}(x^2-1)^n.\end{aligned} \tag{7}$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\left(\frac{d}{d\vartheta} - \mu \operatorname{ctg}\vartheta\right) P_n^\mu = -P_n^{\mu+1}. \tag{8}$$

Einsetzen von (8) in (6) liefert:

$$([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}], \vec{\gamma})\, P_n^\mu\, e^{\gamma_{12}\mu\varphi} = \tau\,\mu\, P_n^\mu\, e^{\gamma_{12}\mu\varphi} - \tau\, P_n^{\mu+1}\, e^{-\gamma_{12}(\mu+1)\varphi}\gamma_{13}. \tag{9}$$

Im letzten Term rechts haben wir dabei die Identität benutzt

$$\gamma_2\, e^{\gamma_{12}(\mu+1)\varphi} = \tau\, e^{-\gamma_{12}(\mu+1)\varphi}\gamma_{13}.$$

Setzen wir in (9) $\mu = m - \frac{1}{2}$, so entsteht — zunächst bei positivem unteren Index der Kugelfunktion — genau die erste der beiden Gln. (28a, b), die wir S. 275 benötigten. Die zweite entsteht, wenn wir $\mu = -(m + \frac{1}{2})$ setzen und die Umrechnung aus (I. 3. 16g)

$$P_n^{-\mu} = (-1)^\mu \frac{(n-\mu)!}{(n+\mu)!} P_n^\mu \tag{10}$$

benutzen, wodurch zu dem letzten Gliede von (9) der Faktor hinzutritt

$$-(n + m + \tfrac{1}{2})(n - m + \tfrac{1}{2}). \tag{10a}$$

Derselbe Faktor geht infolgedessen auch in die Gl. (28b) von S. 275 über.

Gl. (8) ist hier unter der Annahme positiver n abgeleitet worden. Sie gilt aber ersichtlich auch für negative n. In diesem Falle haben wir nur statt

des Index n zu schreiben $|n|-1$ und zu beachten, daß die Gültigkeitsgrenzen für μ nunmehr gegeben sind durch

$$|n|-1+\mu = -n-1+\mu \geqq 0.$$

Weiter haben wir für $n < 0$ auch bei Anwendung der Formel (10) n durch $-n-1$ zu ersetzen. Hierbei ändert sich (10a) aber nicht, so daß die früheren Gln. (28a, b) auch für negative n bewiesen sind. Wir fassen beide Fälle $n > 0$ und $n < 0$ zusammen, indem wir statt (10) schreiben

$$P_n^{-\mu} = (-1)^\mu \frac{(n'-\mu)!}{(n'+\mu)!} P_n^\mu, \tag{10b}$$

$$n' = \begin{cases} n, & \text{wenn } n \text{ positiv,} \\ -n-1, & \text{wenn } n \text{ negativ.} \end{cases} \tag{10c}$$

B. Die radiale Differentialgleichung des Kepler-Problems

In der Dirac-Gleichung (1) von S. 268 kommt der Operator $(\vec{\gamma}\,\text{grad})$ vor. Bei seiner Berechnung machen wir uns die Tatsache zunutze, daß $\vec{\gamma}$ Vektor-Charakter hat (als Folge der in IV, § 6 bewiesenen Vierervektor-Eigenschaft von $\gamma_1, \ldots, \gamma_4$). Wir bezeichnen die Komponenten von $\vec{\gamma}$ in einem beliebigen Punkte r, ϑ, φ nach den Richtungen von $d\,r,\ d\,\vartheta,\ d\,\varphi$ mit $\gamma_r, \gamma_\vartheta, \gamma_\varphi$ und erinnern daran, daß

$$\text{grad} = \frac{\partial}{\partial r},\ \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \vartheta},\ \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Wir haben dann

$$(\vec{\gamma}\,\text{grad}) = \gamma_r \frac{\partial}{\partial r} + \gamma_\vartheta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \gamma_\varphi \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{11}$$

Da aber γ_r die Richtung von $\mathfrak{r}$, γ_ϑ die Richtung senkrecht zu $\mathfrak{r}$ in der Meridianebene, γ_φ die Richtung senkrecht zu $\mathfrak{r}$ parallel der Äquatorialebene hat, bildet man sofort

$$\left\{\begin{aligned} \gamma_r &= \gamma_1 \sin\vartheta\cos\varphi + \gamma_2\sin\vartheta\sin\varphi + \gamma_3\cos\vartheta \\ &\qquad\qquad = \gamma_1\sin\vartheta\, e^{\gamma_{12}\varphi} + \gamma_3\cos\vartheta, \\ \gamma_\vartheta &= \gamma_1\cos\vartheta\cos\varphi + \gamma_2\cos\vartheta\sin\varphi - \gamma_3\sin\vartheta \\ &\qquad\qquad = \gamma_1\cos\vartheta\, e^{\gamma_{12}\varphi} - \gamma_3\sin\vartheta, \\ \gamma_\varphi &= -\gamma_1\sin\varphi + \gamma_2\cos\varphi = \gamma_2\, e^{\gamma_{12}\varphi}. \end{aligned}\right. \tag{12}$$

Übrigens bestätigt man an diesen Formeln nach kurzer Rechnung, daß die $\gamma_r, \gamma_\vartheta, \gamma_\varphi$ genau so wie die ursprünglichen $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ den Relationen genügen

$$\gamma_r^2 = \gamma_\vartheta^2 = \gamma_\varphi^2 = 1,\quad \gamma_{r\vartheta} = -\gamma_{\vartheta r},\quad \gamma_{\vartheta\varphi} = -\gamma_{\varphi\vartheta} \quad \text{usw.}$$

Einsetzen von (12) in (11) liefert

$$\begin{aligned}(\vec{\gamma}\,\text{grad}) = \gamma_1 e^{\gamma_{12}\varphi}&\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\vartheta}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\gamma_{12}}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &+ \gamma_3\left(\cos\vartheta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\vartheta}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right).\end{aligned} \tag{13}$$

Dies läßt sich für unsere Zwecke vereinfachen. In der Eigenfunktion ψ, auf welche (13) anzuwenden ist, kommt φ nach (IV. 7. 27) nur in der Form (3) vor, so daß wir schreiben können:

$$\gamma_{12} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \gamma_{12}^2 \mu = -\mu. \tag{14}$$

Andrerseits kommt ϑ in der Eigenfunktion nur in der Form $P_n^{m-1/2}$ oder $P_n^{m+1/2}$ vor. Wir entnehmen aber aus (8) für die erste dieser Abhängigkeiten mit $\mu = m - \frac{1}{2}$:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} P_n^\mu = \mu \operatorname{ctg} \vartheta \, P_n^\mu - P_n^{\mu+1}.$$

Hiernach und wegen (14) wird auf der rechten Seite von (13)

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\cos\vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\gamma_{12}}{r \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) P_n^\mu = -\mu \frac{\sin\vartheta}{r} P_n^\mu - \frac{\cos\vartheta}{r} P_n^{\mu+1}, \\ &-\frac{\sin\vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} P_n^\mu \quad = -\mu \frac{\cos\vartheta}{r} P_n^\mu + \frac{\sin\vartheta}{r} P_n^{\mu+1} \end{aligned} \tag{15}$$

und im ganzen

$$(\vec{\gamma} \operatorname{grad}) P_n^\mu e^{\gamma_{12}\mu\varphi} = \gamma_1 M e^{\gamma_{12}(\mu+1)\varphi} + \gamma_3 N e^{\gamma_{12}\mu\varphi}, \tag{16}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{cases} M = \sin\vartheta \, P_n^\mu \left(\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{\mu}{r}\right) - \dfrac{\cos\vartheta}{r} P_n^{\mu+1}, \\ N = \cos\vartheta \, P_n^\mu \left(\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{\mu}{r}\right) + \dfrac{\sin\vartheta}{r} P_n^{\mu+1}. \end{cases} \tag{17}$$

Nun gilt bei beliebigem α

$$\gamma_1 e^{\gamma_{12}\alpha} = e^{-\gamma_{12}\alpha} \gamma_1, \qquad \gamma_3 e^{\gamma_{12}\alpha} = e^{+\gamma_{12}\alpha} \gamma_3.$$

Wir können daher statt (16) auch schreiben:

$$(\vec{\gamma} \operatorname{grad}) P_n^\mu e^{\gamma_{12}\mu\varphi} = e^{\gamma_{12}\mu'\varphi} \gamma_1 M + e^{\gamma_{12}\mu\varphi} \gamma_3 N. \tag{18}$$

Hier bedeutet μ' den zweiten der beiden in (3) zusammengefaßten Werte:

$$\mu' = -(m + \tfrac{1}{2}) = -(\mu + 1). \tag{18a}$$

Aus (18) erhält man durch Vertauschung von μ mit μ' und umgekehrt:

$$(\vec{\gamma} \operatorname{grad}) P_n^{\mu'} e^{\gamma_{12}\mu'\varphi} = e^{\gamma_{12}\mu\varphi} \gamma_1 M' + e^{\gamma_{12}\mu'\varphi} \gamma_3 N'. \tag{19}$$

M' und N' sind durch dieselben Gln. (17) wie M und N gegeben, wenn man auch dort μ mit μ' vertauscht.

Aus (18) und (19) berechnet man nun für den Ausdruck $\chi_\pm$ in Gl. (IV. 7. 27)

$$\begin{aligned} (\vec{\gamma} \operatorname{grad}) \chi_\pm = &\left(e^{\gamma_{12}\mu'\varphi} \gamma_1 M + e^{\gamma_{12}\mu\varphi} \gamma_3 N\right) a_\pm \\ &+ (-1)^{\mu+1} \frac{(n' + \mu + 1)!}{(n' - \mu - 1)!} \left(e^{\gamma_{12}\mu\varphi} \gamma_1 M' + e^{\gamma_{12}\mu'\varphi} \gamma_3 N'\right) b_\pm. \end{aligned} \tag{20}$$

Mit dem Fakultäten-Quotienten in der zweiten Zeile dieser Gleichung hat es folgende Bewandtnis: In (IV. 7. 27) war der obere Index der zweiten Kugel-

funktion $m + \frac{1}{2} = -\mu'$, während dieser Index in (19) $+\mu' = -(m + \frac{1}{2})$ war. Wir müssen daher, bevor wir Gl. (19) anwenden, $P_n^{-\mu'}$ in $P_n^{\mu'}$ umrechnen, was nach Gl. (10b) zu geschehen hat, nachdem man dort μ mit $\mu' = -\mu - 1$ vertauscht hat.

Schließlich gehen wir von $\chi_\pm$ zu ψ über mittels der Gl. (IV. 7. 19), wobei wir an die Bedeutung von $n = \mp k$ und an Gl. (25) von S. 274 zu erinnern haben, sowie daran, daß auch in den Ausdrücken für M, N und M', N' zwischen $n = -k$ und $n = +k$ zu unterscheiden ist. Wir schreiben

$$(21)\qquad \begin{aligned}(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\psi &= (1-\gamma_4)\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\chi_+ + (1+\gamma_4)\,(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad})\,\chi_- \\ &= e^{\gamma_1\gamma_2 u\varphi} S + e^{\gamma_1\gamma_2 u'\varphi} S'\end{aligned}$$

mit den Abkürzungen:

$$(22)\qquad \left\{\begin{aligned} S &= (1-\gamma_4)\left\{\gamma_1(-1)^{u+1}\frac{((-k)'+\mu+1)!}{((-k)'-\mu-1)!}M' b_+ + \gamma_3 N a_+\right\} \\ &\quad + (1+\gamma_4)\left\{\gamma_1(-1)^{u+1}\frac{(k'+\mu+1)!}{(k'-\mu-1)!}M' b_- + \gamma_3 N a_-\right\}, \\ S' &= (1-\gamma_4)\left\{\gamma_1 M a_+ + \gamma_3(-1)^{u+1}\frac{((-k)'+\mu+1)!}{((-k)'-\mu-1)!}N' b_+\right\}, \\ &\quad + (1+\gamma_4)\left\{\gamma_1 M a_- + \gamma_3(-1)^{u+1}\frac{(k'+\mu+1)!}{(k'-\mu-1)!}N' b_-\right\}. \end{aligned}\right.$$

Das an die Stelle von n' getretene Symbol k' ist ersichtlich im Sinne von Gl. (10c) gemeint, ebenso das Symbol $(-k')$. Wir haben somit in (21) das erste Glied der nicht-iterierten Dirac-Gleichung berechnet. Das zweite Glied wird nach den Gln. (1), (19) und (27) in Kap. IV. § 7

$$(23)\qquad \begin{aligned}(\gamma_4 k_4 + k_0)\,\psi &= (1+\gamma_4)(k_4+k_0)\,\chi_+ + (1-\gamma_4)(-k_4+k_0)\,\chi_- \\ &= e^{\gamma_1\gamma_2 u\varphi}\,T + e^{\gamma_1\gamma_2 u'\varphi}\,T',\end{aligned}$$

$$(24)\qquad \left\{\begin{aligned} T &= (1+\gamma_4)(k_4+k_0)\,P^u_{-k}\,a_+ + (1-\gamma_4)(-k_4+k_0)\,P^u_k\,a_-, \\ T' &= (1+\gamma_4)(k_4+k_0)\,P^{-u'}_{-k}\,b_+ + (1-\gamma_4)(-k_4+k_0)\,P^{-u'}_k\,b_-. \end{aligned}\right.$$

Da die φ-Abhängigkeit in der Summe von (21) und (23) herausfallen muß, hat man

$$(25)\qquad S + T = 0, \quad S' + T' = 0.$$

Beide Gleichungen zerlegen sich bei Multiplikation mit $1-\gamma_4$ oder $1+\gamma_4$ je in zwei von γ_4 freie Gleichungen, die wir zusammenfassend schreiben, indem wir wieder $n = \mp k$ einführen und dementsprechend $-n = \pm k$:

$$(26)\qquad \left\{\begin{aligned} &\gamma_1(-1)^{u+1}\frac{(n'+\mu+1)!}{(n'-\mu-1)!}M' b_\pm + \gamma_3 N a_\pm + (\mp k_4 + k_0)\,P^u_{-n}\,a_\mp = 0, \\ &\gamma_1 M a_\pm + \gamma_3(-1)^{u+1}\frac{(n'+\mu+1)!}{(n'-\mu-1)!}N' b_\pm + (\mp k_4 + k_0)\,P^{-u'}_{-n}\,b_\mp = 0. \end{aligned}\right.$$

Aus diesen beiden Doppelgleichungen muß nun auch die ϑ-Abhängigkeit herausfallen. Wir könnten das zeigen durch Anwendung von Relationen zwischen

den Kugelfunktionen. Einfacher ist es, die ϑ-Abhängigkeit dadurch zu eliminieren, daß man $\vartheta = 0$ setzt. Wir dürfen das tun, da wir ja die ϑ-Abhängigkeit schon endgültig bestimmt haben. Dabei können wir voraussetzen[1]) $m > 0$, also $\mu > 0$, $\mu' < 0$. Man erhält dann nach Gl. (I. 3. 16e, f), in der n mit n' zu vertauschen ist, damit sie auch für negative n gilt, für die Grenze $\vartheta \to 0$:

$$P_n^\mu = \frac{1}{2^\mu \mu!} \frac{(n' + \mu)!}{(n' - \mu)!} \vartheta^\mu. \tag{27}$$

und mit Rücksicht auf $|\mu' + 1| = \mu$ und Gl. (10b)

$$P_n^{\mu' + 1} = \frac{(-1)^\mu}{2^\mu \mu!} \vartheta^\mu. \tag{28}$$

Aus (27) folgt noch bei Vertauschung von n mit $-n$ und, vgl. (10c), von n' mit $(n-1)'$

$$P_{-n}^\mu = \frac{1}{2^\mu \mu!} \frac{((n-1)' + \mu)!}{((n-1)' - \mu)!} \vartheta^\mu. \tag{29}$$

Wir berechnen nun nach (17), (27) und (28) bis auf höhere Potenzen von ϑ

$$N = \frac{1}{2^\mu \mu!} \frac{(n' + \mu)!}{(n' - \mu)!} \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mu}{r}\right) \vartheta^\mu, \quad M' = \frac{(-1)^{\mu+1}}{2^\mu \mu!} \frac{\vartheta^\mu}{r}, \tag{30}$$

setzen (29) und (30) in die erste Gl. (26) ein und berücksichtigen (IV. 7. 29). Beim Fortlassen gemeinsamer Faktoren (ϑ^μ, γ_1 usw.) erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{(n' + \mu + 1)!}{(n' - \mu - 1)!} \frac{b_\pm}{r} + (n - \mu) \frac{(n' + \mu)!}{(n' - \mu)!} \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mu}{r}\right) b_\pm \\ + (n + \mu) \gamma_3 (\mp k_4 + k_0) \frac{((n-1)' + \mu)!}{((n-1)' - \mu)!} b_\mp = 0. \end{aligned} \tag{31}$$

Man schreibe dies für positives und negatives n einzeln hin, indem man beachtet

$$n > 0, \quad n' = n, \qquad (n-1)' = n - 1,$$
$$n < 0, \quad n' = -n - 1, \quad (n-1)' = -n.$$

Dann heben sich beidemal die Fakultäten im Zähler und Nenner heraus und man hat nach einfacher Zusammenziehung

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{n+1}{r}\right) b_\pm + \gamma_3 (\mp k_4 + k_0) b_\mp = 0. \tag{32}$$

Dasselbe Resultat ergibt sich nach etwas umständlicherer Rechnung aus der zweiten Gl. (26). (32) ist die radiale Differentialgleichung des Kepler-Problems; sie stimmt überein mit Gl. (30) von S. 276.

---

[1]) m ist durch die Eigenwert-Gleichung (14b) von S. 271 definiert, in der nur m^2 vorkommt. Das Vorzeichen von m ist also prinzipiell willkürlich.

16. Integral-Darstellung und asymptotisches Verhalten der hypergeometrischen Funktion. Zu Kap. IV, § 10, und Kap. VII, § 8

A. Integraldarstellung der allgemeinen und konfluenten hypergeometrischen Funktion

Schon **Euler** hat erkannt, daß die Reihe (II. 2. 17) die folgende Integraldarstellung zuläßt:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\gamma-\alpha)} \int_0^1 u^{\alpha-1}(1-u)^{\gamma-\alpha-1}(1-u\,x)^{-\beta}\,du. \tag{1}$$

Entwickelt man nämlich den letzten Faktor unter dem Integralzeichen in eine binomische Reihe und integriert die Koeffizienten aus nach der **Euler**schen Formel:

$$B(p, q) = \int_0^1 u^{p-1}(1-u)^{q-1}\,du = \frac{\Gamma(p)\,\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}, \tag{2}$$

so entsteht in der Tat aus (9) die genannte Reihe fur F. Offenbar ist die Darstellung (1) bei dem dort angegebenen reellen Integrationswege an die Bedingung geknüpft

$$\Re\mathfrak{e}\,\alpha > 0, \quad \Re\mathfrak{e}\,(\gamma-\alpha) > 0, \tag{3}$$

ebenso (2) an die Bedingung

$$\Re\mathfrak{e}\,p > 0, \quad \Re\mathfrak{e}\,q > 0. \tag{3a}$$

Viel nützlicher als ein reeller ist in der Regel ein in sich zurücklaufender komplexer Integrationsweg. Man setze daher:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x) = C \oint u^{\alpha-1}(1-u)^{\gamma-\alpha-1}(1-u\,x)^{-\beta}\,du. \tag{4}$$

Integriert man hier uber einen Umlauf in der u-Ebene, der die Punkte 0 und 1 umschließt, aber den dritten singulären Punkt $u = 1/x$ ausschließt (vgl. Fig. 60a), so befreit man sich von den Bedingungen (3). Es muß aber dann die Summe der Exponenten von u und $1-u$, d. h. γ eine ganze Zahl sein. Andernfalls wäre der Umlauf um (0, 1) fur den Integranden kein geschlossener Weg. Indem man auch in der Darstellung (3) für $B(p, q)$ unter der Annahme $p+q$ = ganze Zahl denselben Integrationsweg benutzt, und mit (4) ebenso verfährt wie oben mit (1) [Binomial-Entwicklung von $(1-u\,x)^{-\beta}$ usw.], gelangt man wieder zur Reihen-Definition von F. Als

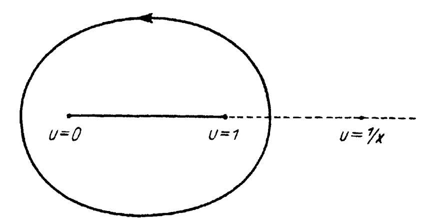


Fig. 60a, fur reelles $x < 1$ gezeichnet. Bei beliebigem x hat man den Integrationsweg dem Punkte $u = 1/x$ so ausweichen zu lassen, daß dieser außerhalb jenes liegt.

Wert der Konstanten C ergibt sich dabei [vgl. die etwas allgemeinere Betrachtung unten bei Gln. (5) und (6)]:

$$C = \frac{1}{1 - e^{-2\pi i \alpha}} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\gamma - \alpha)}. \tag{4a}$$

Es fragt sich nun, wie man zu verfahren hat, wenn γ keine ganze Zahl ist. Hier hilft die Methode[1]) des „Doppelschleifen-Integrals". Man führt den Integrationsweg um jeden der beiden Punkte $u = 0$ und $u = 1$ zweimal herum, einmal im positiven, einmal im negativen Sinne, wobei sich die Faktoren, die bei den beiden Umlaufen aufgenommen werden, gegenseitig aufheben, der Integrand also zu seinem Ausgangswerte zurückkehrt, vgl. Fig. 60b. Funktionentheoretisch gesprochen ist ja der Wertevorrat des Integranden nicht in der schlichten u-Ebene, sondern auf einer Riemannschen Fläche darzustellen, die in $u = 0$ und 1 verzweigt ist. Bei jedem Umgang um 0 oder 1 tritt man je in ein anderes Blatt der Riemannschen Flache über; nach doppelter Umlaufung beider Verzweigungspunkte aber kommt man in das Ausgangsblatt zurück, so daß der Endpunkt der Integration mit dem Anfangspunkt A identisch wird.

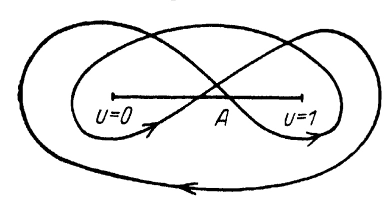


Fig. 60b. Doppelschleifen-Integral. γ unganz.

Wir verfolgen dies insbesondere beim Integral für $B(p, q)$. Im Anfangspunkt A, der auf der reellen Achse zwischen 0 und 1 liegen möge, wollen wir die Phase φ von u in der üblichen Darstellung $u = |u| e^{i\varphi}$ gleich Null wählen, ebenso die Phase von $1 - u$. Bei den einzenen Umgangen unseres Integrationsweges treten dann zum Integranden der Reihe nach die Faktoren hinzu:

$$e^{2\pi i q}, \quad e^{2\pi i p}, \quad e^{-2\pi i q}, \quad e^{-2\pi i p}.$$

Sind im besonderen die Bedingungen $\Re\, p > 0$, $\Re\, q > 0$ erfüllt, so läßt sich unser Doppelumlauf zusammenziehen auf die vierfach (zweimal im positiven, zweimal im negativen Sinne) durchlaufene Strecke $0 \to 1$, jeweils mit den Faktoren versehen:

$$1, \quad -e^{2\pi i q}, \quad +e^{2\pi i (p+q)}, \quad -e^{2\pi i p}.$$

Man hat daher

$$\oint = (1 - e^{2\pi i p})(1 - e^{2\pi i q}) \int_0^1.$$

[1]) Skizzen von Doppelschleifen-Integralen haben sich in den nachgelassenen Papieren von Riemann gefunden, vgl. Werke, Nachträge, Leipzig (Teubner) 1902, S. 74

Für $B(p, q)$ ergibt sich auf diese Weise aus (2) die für beliebige p, q gültige Darstellung

$$B(p,q) = \frac{1}{(1-e^{2\pi i p})(1-e^{2\pi i q})} \oint u^{p-1}(1-u)^{q-1}\,du = \frac{\Gamma(p)\,\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}. \tag{5}$$

Infolgedessen gilt auch die Darstellung (4) für beliebige Werte der α, β, γ, wenn man darin den Integrationsweg als Doppel-Umlauf um 0 und 1 verlaufen läßt. Bei Benutzung von (5) und Vergleich mit der Reihendefinition von F ergibt sich als Wert des Faktors C in (4):

$$C = \frac{1}{(1-e^{2i\pi\alpha})(1-e^{2i\pi(\gamma-\alpha)})}\,\frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\gamma-\alpha)}. \tag{6}$$

Macht man den Grenzübergang zur konfluenten Funktion $\beta \to \infty$, $x \to 0$, $\beta x \to \varrho$, so geht der letzte Faktor von (4) in die Exponentialfunktion $e^{\varrho u}$ über und man erhält aus (4)

$$F(\alpha, \gamma, \varrho) = C \oint u^{\alpha-1}(1-u)^{\gamma-\alpha-1} e^{\varrho u}\,du. \tag{7}$$

Die Konstante C ist durch (4a) oder (6) gegeben, je nachdem es sich in (7) um eine einfache oder Doppelschleife handelt.

Eine ähnliche Darstellung haben wir bereits in Kap. II, Gl. (7. 15) für die Laguerresche Funktion, Sonderfall $\gamma = 1$, benutzt. Um uns der dortigen Schreibweise anzupassen, führen wir die neue Integrationsvariable $y = -\varrho u$ ein und erhalten aus (7):

$$F(\alpha, 1, \varrho) = C' \oint y^{\alpha-1}(y+\varrho)^{-\alpha} e^{-y}\,dy, \quad C' = C\,e^{-i\pi\alpha}. \tag{7a}$$

Da der Integrationsweg hier als einfache Schleife geführt werden kann, folgt für C' aus Gl. (4a):

$$C' = \frac{1}{2i\sin\alpha\pi}\,\frac{1}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(1-\alpha)} = \frac{1}{2\pi i} \tag{7b}$$

unter Benutzung der bekannten Γ-Relation (4) aus Zusatz 7.

Der in (7b) gefundene Koeffizient C' stimmt nun genau mit dem Koeffizienten des Einfach-Umlauf-Integrals in (II. 7. 15) überein. Hiermit ist der Zusammenhang unserer allgemeinen Darstellung (7) mit der früheren für $\gamma = 1$ (oder γ = ganze Zahl) dargetan.

B. Asymptotisches Verhalten der konfluenten hypergeometrischen Funktion.

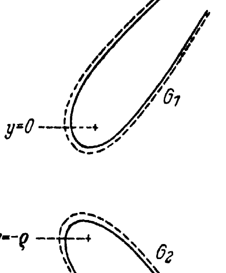
Wir kehren zum allgemeinen Fall (α und γ beliebig, Doppelschleifenweg) zurück und fragen nach der asymptotischen Darstellung von $F(\alpha, \gamma, \varrho)$ für $\varrho \to \infty$. Dazu ziehen wir den Doppel-Umlauf auseinander in zwei Doppel-Schleifen, welche je einen der beiden Verzweigungspunkte umgehen und ins Unendliche verlaufen. Wir setzen, vgl. die ganz analogen Betrachtungen in Kap. II, § 7, bei Gl. (19)

$$F = \tfrac{1}{2}(G_1 + G_2). \tag{8}$$

In der Variablen y von Gl. (7a) geschrieben, gehöre G_1 zum Verzweigungspunkte $y = 0$, G_2 zum Verzweigungspunkte $y = -\varrho$, vgl. Fig. 61 (ϱ ist hier wie beim kontinuierlichen Spektrum des Kepler-Problems imaginär angenommen); man erhält dann aus (7):

$$(9) \qquad \tfrac{1}{2} G_1 = C(-\varrho)^{-\alpha} \oint y^{\alpha-1} \left(\frac{y+\varrho}{\varrho}\right)^{\gamma-\alpha-1} e^{-y}\, d\,y.$$

Die beiden Bestandteile der hier gemeinten Doppelschleife, von denen der eine in Fig. 61 punktiert gezeichnet ist, verlaufen in entgegengesetztem Sinne auf zwei verschiedenen Blättern der zur Variabeln y gehörenden Riemannschen Fläche; beim Übergang vom „ersten" zum „zweiten" Blatt tritt der Faktor $e^{2\pi i(\gamma-\alpha)}$ zum Integranden hinzu, weil zwischen beiden Schleifen um $y = 0$ nach der vorhergehenden Fig. 60b der Verzweigungspunkt $y = -\varrho$ einmal zu umlaufen ist. Daraus folgt, wenn wir weiterhin unter $\oint$ die einfache, im positiven Sinne durchlaufene Schleife im ersten Blatt verstehen wollen, daß wir in (9) C zu ersetzen haben durch



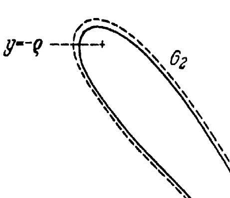


Fig. 61. Die beiden asymptotischen Bestandteile von F.

$$C' = (e^{2\pi i(\gamma-\alpha)} - 1)\, C,$$

wobei C durch (6) gegeben ist.

Verfahren wir nun genau so wie in Kap. II, § 7 bei Gl. (23) u. ff., entwickeln also $(y+\varrho)^{\gamma-\alpha-1}$ in eine bei großem ϱ „semikonvergente" Reihe, so erhalten wir unter Benutzung von Γ-Relationen

$$(10) \qquad \frac{1}{2} G_1 = A_1 (-\varrho)^{-\alpha} \left(1 + \frac{\alpha(\gamma-\alpha-1)}{1!\,\varrho} + \cdots\right), \quad A_1 = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}$$

als Verallgemeinerung der Gl. (II. 7. 25), die aus (10) entsteht für $\gamma = 1$, $\alpha = -n$.

Ebenso erhält man als Verallgemeinerung von (II. 7. 26) für die andere Doppelschleife der Fig. 61:

$$(11) \qquad \frac{1}{2} G_2 = A_2 e^{\varrho} \varrho^{\alpha-\gamma} \left(1 - \frac{(\alpha-1)(\gamma-\alpha)}{1!\,\varrho} + \cdots\right), \quad A_2 = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)},$$

(11) entsteht aus (10) durch Vertauschung von $\alpha, \gamma-\alpha, \varrho$ mit $\gamma-\alpha, \alpha, -\varrho$ unter Hinzufügung des Faktors e^{ϱ}. Man versteht dies auf Grund der Darstellung (7): Wenn man hier die Integrationsvariable u ersetzt durch $1-v$, so vertauscht sich die Rolle der singulären Punkte 0 und 1 bei gleichzeitiger Vertauschung von α mit $\gamma-\alpha$ und von ϱ mit $-\varrho$; der Faktor e^{ϱ} ergibt sich aus $e^{\varrho u} = e^{\varrho} \cdot e^{-\varrho v}$. Vertauschung der Punkte 0 und 1 bedeutet aber Übergang von G_1 zu G_2.

Der asymptotische Wert von F folgt nun nach (8) als Summe von (10) und (11).

Wir betrachten als Beispiel die Funktionen F, F_1, Gl. (4b) von S. 303, die zum kontinuierlichen Wasserstoff-Spektrum gehören. Da hier ϱ rein imaginär ist, wird die Größenordnung der beiden Bestandteile G_1, G_2 durch die reellen Teile der betr. Exponenten von ϱ gegeben. Indem wir den S. 304 genannten Zusammenhang zwischen n_r und der imaginären Hauptquantenzahl n benutzen, schreiben wir statt der Gln. (4b) von S. 303

$$\left.\begin{aligned} &(12)\quad F = F(\sqrt{\;} + i\,|n|,\ 2\sqrt{\;} + 1, \varrho) \\ &(13)\quad F_1 = F(\sqrt{\;} + i\,|n| + 1,\ 2\sqrt{\;} + 1, \varrho) \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &\sqrt{\;} = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} \\ &n = \text{imag. Hauptquantenzahl.} \end{aligned}$$

Aus (10) und (11) liest man daraufhin ab, daß

$$\text{bei } F \ldots G_1 \gg G_2, \quad \text{also } F \to \tfrac{1}{2} G_1 = A_1 (-\varrho)^{-\sqrt{\;} - i|n|},$$
$$\text{bei } F_1 \ldots G_2 \gg G_1, \quad \text{also } F_1 \to \tfrac{1}{2} G_2 = A_2\, e^{\varrho}\, \varrho^{-\sqrt{\;} + i|n|}.$$

Daraus folgt nach (4a) von S. 303

$$(14)\qquad \begin{cases} R_1 = \dfrac{1}{\varrho}\left(A_2\, e^{\frac{\varrho}{2}}\, \varrho^{i|n|} - A\, A_1\, (-1)^{-\sqrt{\;}}\, e^{-\frac{\varrho}{2}}\, (-\varrho)^{-i|n|}\right), \\[2ex] R_2 = \dfrac{\varepsilon}{\varrho}\left(A_2\, e^{\frac{\varrho}{2}}\, \varrho^{i|n|} + A\, A_1\, (-1)^{-\sqrt{\;}}\, e^{-\frac{\varrho}{2}}\, (-\varrho)^{-i|n|}\right). \end{cases}$$

Diese Ausdrücke sind, wie es nach S. 304 sein muß, im wesentlichen (nämlich bis auf einen konstanten Phasenfaktor) reell. Zunächst werden, da ϱ rein imaginär,

$$e^{\frac{\varrho}{2}}\, \varrho^{i|n|} \quad \text{und} \quad e^{-\frac{\varrho}{2}}\, (-\varrho)^{-i|n|}$$

konjugiert. Wir schreiben, beide Größen zusammenfassend,

$$e^{\pm\frac{\varrho}{2}}\, (\pm \varrho)^{\pm i|n|} = e^{-\frac{\pi}{2}|n|}\, e^{\pm i\left(\frac{|\varrho|}{2} + |n| \log|\varrho|\right)}.$$

Ferner sind in unserem Falle A_1 und A_2 konjugiert, wie man leicht aus (10) und (11) mit Rücksicht auf die Bedeutung der α, γ in (12) und (13) schließt. Wir können schreiben

$$A_{1,2} = |A_1|\, e^{+i\alpha_1}.$$

Schließlich ist A im kontinuierlichen Spektrum vom absoluten Betrage 1. Dasselbe gilt von

$$(-1)^{-\sqrt{\;}} = e^{+i\pi\sqrt{\;}}.$$

Wir setzen nach Gl. (5a) von S. 304

$$A(-1)^{-\sqrt{\;}} = -\, e^{2i\alpha + i\pi\sqrt{\;}}.$$

Daraufhin ergibt sich aus (14)

$$(15)\qquad \begin{cases} R_1 = \dfrac{2B}{|\varrho|} \cos\left(\dfrac{|\varrho|}{2} + |n| \log|\varrho| - \delta\right), \\[2ex] R_2 = -\dfrac{2B\,|\varepsilon|}{|\varrho|} \sin\left(\dfrac{|\varrho|}{2} + |n| \log|\varrho| - \delta\right) \end{cases}$$

mit den Abkürzungen

$$(16)\quad \begin{cases} B = |B|\, e^{i\beta},\ |B| = |A_1|\, e^{-\frac{\pi}{2}|n|} = \dfrac{\Gamma(2\sqrt{\ } + 1)}{|\Gamma(\sqrt{\ } + 1 + i\,|n|)|} \cdot e^{-\frac{\pi}{2}|n|}, \\ e^{i\beta} = e^{i a + \frac{i\pi}{2}(\sqrt{\ } - 1)},\ \delta = \alpha_1 + a + \dfrac{\pi}{2}\sqrt{\ };\ |\varepsilon| = \sqrt{\dfrac{E - E_0}{E + E_0}}. \end{cases}$$

Das asymptotische Verhalten der relativistischen radialen Eigenfunktionen ist also wesentlich das gleiche wie das der Schrödingerschen Gl. (II. 7. 34). Wir haben davon in Kap. IV, § 10 bei der Normierung der relativistischen Eigenfunktionen Nutzen gezogen. Der Phasenfaktor $e^{i\beta}$ stimmt genau überein mit dem in (IV. 10. 5 b) gefundenen.

C. Asymptotisches Verhalten der allgemeinen hypergeometrischen Funktion

Wir wollen nun, wenn auch in etwas summarischer Weise, das asymptotische Verhalten der allgemeinen hypergeometrischen Funktion untersuchen, das wir für die Diskussion des Kleinschen Paradoxons auf S. 326 benötigten. Wir gehen aus von ihrer Differentialgleichung in Kap. II, Gl. (2. 18). Indem wir dort alle niederen Potenzen von x vernachlässigen, ersetzen wir sie im Limes $x \to \infty$ durch

$$(17)\qquad x^2 \frac{d^2 F}{d x^2} + (\alpha + \beta + 1)\, x \frac{dF}{dx} + \alpha \beta F = 0.$$

Zur Integration machen wir den Ansatz

$$(18)\qquad F = C\, x^{\lambda}$$

und erhalten durch Eintragen in (17) als Bedingung für λ:

$$\lambda(\lambda - 1) + (\alpha + \beta + 1)\lambda + \alpha\beta = 0,$$

d. h.

$$\lambda^2 + (\alpha + \beta)\lambda + \alpha\beta = (\lambda + \alpha)(\lambda + \beta) = 0,\ \lambda = \begin{cases} -\alpha \\ -\beta \end{cases}.$$

Die allgemeine Losung von (17) lautet also, wenn wir, was bequem ist, darin x mit $-x$ vertauschen:

$$(19)\qquad F = C_1(-x)^{-\alpha} + C_2(-x)^{-\beta}.$$

C_1 und C_2 sind vom Standpunkte der genäherten Gl. (17) unbestimmte Integrations-Konstanten. Um sie zu bestimmen, müssen wir eine allgemeingültige Definition von F, z. B. Gl. (4), benutzen.

Wir setzen voraus[1] $\alpha > \beta$, genauer gesagt,

$$(20)\qquad \Re(\alpha) > \Re(\beta),\quad \text{also}\quad \Re(\alpha - \beta) > 0.$$

Daraus folgt

$$|x^{-\alpha}| \ll |x^{-\beta}| \quad \text{für} \quad x \to \infty;$$

[1] Da F in α und β symmetrisch ist, bedeutet dies keine Einschränkung der Allgemeinheit, sondern nur eine für den Grenzübergang erforderliche Auswahl zwischen α und β.

so daß sich (19) vereinfacht zu

$$F \to C_2 (-x)^{-\beta} \quad \text{für} \quad x \to \infty. \tag{21}$$

In Gl. (4) werden wir gleichzeitig vereinfachen

$$(1 - u x)^{-\beta} \quad \text{zu} \quad (-x)^{-\beta} u^{-\beta}, \tag{21a}$$

so daß wir erhalten

$$F \to C (-x)^{-\beta} \oint u^{\alpha - \beta - 1} (1 - u)^{\gamma - \alpha - 1} \, d u. \tag{22}$$

Hierbei ist folgende Bemerkung über den Integrationsweg wesentlich: Er sollte in (4) die Punkte $u = 0$ und $u = 1$ umschließen (als einfache oder Doppel-Schleife, je nachdem ob γ ganz oder unganz ist), aber den singulären Punkt $u = 1/x$ ausschließen. Für $x \to \infty$ ruckt dieser Punkt nach $u = 0$, so daß der Integrationsweg nicht mehr beweglich bleibt, sondern zwischen die Punkte $u = 0$ und $u = 1/x$ eingekeilt ist. Man bemerke übrigens, daß die Konvergenz unseres Integrals dadurch nicht gefahrdet wird, weil ja $|u^{\alpha - \beta - 1}|$ wegen (20) im Punkte $u = 0$ integrabel ist.

Das Integral (22) scheint identisch zu sein mit dem Integral in (5) für $B(p, q)$, sofern man in diesem $p = \alpha - \beta$, $q = \gamma - \alpha$ setzt. Es besteht aber ein Unterschied, der eben von der Einkeilung unseres Integrationsweges zwischen $u = 0$ und $u = 1/x$ herruhrt. In (22) umläuft der Integrationsweg den Punkt $u = 0$, der ursprunglich, vgl. (4), den Exponenten $\alpha - 1$ hatte [der Exponent $\alpha - \beta - 1$ in (22) kam nur durch die Naherung (21a) zustande]. Der Faktor in (5)

$$1 - e^{2\pi i p}$$

andrerseits rührte daher, daß der Punkt $u = 0$ mit dem Exponenten $p - 1$ umlaufen wurde derart, daß der Weg vor und nach dem Umlauf je in einem anderen Blatte der betr. Riemannschen Flache verlief. Dieses andere Blatt ist in unserem Falle durch den Exponenten α, nicht durch $p = \alpha - \beta$ bestimmt. Wir müssen also in (5) ersetzen

$$1 - e^{2\pi i p} \quad \text{durch} \quad 1 - e^{2\pi i \alpha}, \quad \text{nicht durch} \quad 1 - e^{2\pi i (\alpha - \beta)}.$$

Auf diese Weise erhalten wir aus (5) für das in (22) gemeinte $\oint$:

$$(1 - e^{2\pi i \alpha}) (1 - e^{2\pi i (\gamma - \alpha)}) B(\alpha - \beta, \gamma - \alpha). \tag{23}$$

Der Vergleich von (21) und (22, 23) liefert daraufhin

$$C_2 = C (1 - e^{2\pi i \alpha}) (1 - e^{2\pi i (\gamma - \alpha)}) B(\alpha - \beta, \gamma - \alpha).$$

Tragen wir hier für C den Wert (6) und zugleich für B seine Darstellung durch die Γ-Funktionen ein, so entsteht

$$C_2 = \frac{\Gamma(\alpha - \beta)\, \Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\, \Gamma(\gamma - \beta)}. \tag{24}$$

Da die hypergeometrische Funktion in α und β symmetrisch ist, folgt aus unserem Ansatz (19), daß C_1 aus C_2 hervorgeht durch Vertauschung von α und β. Mithin

$$C_1 = \frac{\Gamma(\beta-\alpha)\,\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\beta)\,\Gamma(\gamma-\alpha)}. \tag{24a}$$

Wir könnten unsere asymptotische Näherung nach dem S. 23 über die Besselfunktionen Gesagten um eine weitere Näherung vervollständigen, indem wir die C_1, C_2 nicht als Konstante, sondern als „langsam veranderliche Funktionen" behandeln. Fur diese liefert die hypergeometrische Differentialgleichung je eine Gleichung zweiter Ordnung [analog zu der Gl. (21) von S. 23], die sich folgendermaßen integriert:

$$\begin{cases} C_1 = \overline{C}_1\left(1-\dfrac{a}{x}+\cdots\right), & a = \alpha\dfrac{\alpha-\gamma+1}{\beta-\alpha-1}, \\ C_2 = \overline{C}_2\left(1-\dfrac{b}{x}+\cdots\right), & b = \beta\dfrac{\beta-\gamma+1}{\alpha-\beta-1}. \end{cases} \tag{25}$$

Die nunmehrigen Integrations-Konstanten $\overline{C}_1$, $\overline{C}_2$ werden wieder durch (24a) und (24) gegeben. Die Gln. (25) liefern zusammen mit Gl. (19) die ersten Glieder einer bekannten Darstellung der hypergeometrischen Funktion[1]). Fur unsere Zwecke reicht aber schon die asymptotische Darstellung erster Naherung aus.

Schließlich wollen wir noch ein weiteres Problem berühren: die Aufspaltung der Funktion F in zwei fur die ganze x-Ebene definierte Teilfunktionen

$$F = \tfrac{1}{2}\,(F^{(1)} + F^{(2)}), \tag{26}$$

von denen die eine sich asymptotisch wie $C_1\,(-x)^{-\alpha}$, die andere wie $C_2\,(-x)^{-\beta}$ verhält. Diese Aufspaltung ist in unserer Integraldarstellung (5) vorgezeichnet.

Ihr Integrand hat in der u-Ebene die vier singulären Punkte $0,\ 1,\ 1/x,\ \infty$. Wahrend nun F durch die Integration um $1, 0$ dargestellt wird, erhalt man $\frac{1}{2}F_1$ bzw. $\frac{1}{2}F_2$ durch Integrationen um $0,\ 1/x$ bzw. um $1,\ \infty$, wobei man je nach dem Charakter der α, β, γ Schleifen oder Doppelschleifen anzuwenden hat. Die Relation (26) ergibt sich dann aus der Äquivalenz der Integrationswege. Im Falle der konfluenten hypergeometrischen Funktion ($\beta \to \infty$, $x \to 0$) laufen beide Schleifen unserer Teilfunktionen ins Unendliche ($0, \infty$ bei F_1, $1, \infty$ bei F_2). Durch diese Bemerkung ist der Zusammenhang unserer jetzigen mit den früheren Betrachtungen, Gln. (8) bis (11), hergestellt.

D. Grenzübergang für große Parameter-Werte in der allgemeinen hypergeometrischen Funktion

Die Matrix-Elemente der Bremsstrahlung wurden in den Gln. (VII. 2. 27) durch

$$F(-n_1,\ -n_2,\ 1,\ x) \cdots \begin{cases} n_1 = \dfrac{\alpha Z}{i\beta_1},\quad n_2 = \dfrac{\alpha Z}{i\beta_2}, \\ x = -\dfrac{4\,n_1 n_2}{(n_1-n_2)^2}\sin^2\alpha/2 \end{cases} \tag{27}$$

[1]) Vgl. z. B. Whittaker und Watson, Modern Analysis, 4. Aufl. § 14, 51, wo die Klammern der Gln. (25) ihrerseits zu hypergeometrischen Funktionen von $1/x$ vervollständigt werden. Man beachte übrigens, daß die unseren Ausdrücken (24), (24a) entsprechenden Faktoren dort durch Druckfehler entstellt sind.

dargestellt. Im Falle $\beta_1, \beta_2 \sim 1$ (harte Strahlung mit Ausschluß der kurzwelligen Grenze) sind n_1, n_2 kleine Zahlen; unsere Näherungen in Kap. VII konnten dann an die Potenzentwicklung von F anschließen. Im Falle $\beta_1, \beta_2 \ll 1$ (weiche Strahlung) werden die n_1, n_2 große negativ-imaginäre Zahlen; der alsdann erforderliche Grenzübergang läßt sich nur von der Integral-Darstellung aus bewerkstelligen. Wir setzen

$$(28)\qquad \begin{cases} n_2 = -i n, \quad n_1 = -i \varrho n, \quad n = \dfrac{\alpha Z}{\beta_2}, \quad \varrho = \dfrac{n_1}{n_2} = \dfrac{\beta_2}{\beta_1}, \\ n \to \infty, \quad 0 < \varrho < 1, \quad x = -\dfrac{4\varrho}{(1-\varrho)^2} \sin^2 \dfrac{\alpha}{2}. \end{cases}$$

Wir haben dann nach (4a) wegen $\gamma = 1$

$$C = \frac{e^{i\pi a}}{2\pi i} = \frac{e^{-\pi\varrho n}}{2\pi i},$$

und nach (4)

$$(29)\qquad F = \frac{e^{-\pi\varrho n}}{2\pi i} \oint u^{i\varrho n - 1} (1-u)^{-i\varrho n} (1-u x)^{-in} \, du,$$

$$(29a)\qquad F' = \frac{e^{-\pi\varrho n}}{2\pi} n \oint u^{i\varrho n} (1-u)^{-i\varrho n} (1-u x)^{-in-1} \, du;$$

der Integrationsweg lauft um die Punkte 0 und 1 im positiven Sinne herum; der Punkt $u = 1/x$ liegt außerhalb desselben. Wir fassen (29) und (29a) zusammen in der Form

$$(30)\qquad X = \oint e^{n f(u)} \varphi(u) \, du,$$

indem wir den Integranden in einen schnell veranderlichen Faktor $\exp(nf)$ und einen mit u langsam veranderlichen φ spalten. Es ist

$$(31)\qquad f(u) = i \log \frac{u^\varrho}{(1-u)^\varrho (1-u x)},$$

und bei (29) bzw. (29a)

$$(31a)\qquad \varphi(u) = \frac{e^{-\pi\varrho n}}{2\pi} \left(-\frac{i}{u} \text{ bzw. } \frac{n}{1-u x} \right)$$

Wir wollen aber unter derselben Form (30) auch diejenigen hypergeometrischen Aggregate mit einbegreifen, die in (VII. 2. 27) als Faktoren von M_x bzw. M_y, M_z auftraten, nämlich

$$(31b)\qquad \begin{cases} P = (n_2 - n_1 \cos\alpha) F + (1-\cos\alpha)(1-x) F', \\ Q = n_1 F + (1-x) F'. \end{cases}$$

Wir brauchen dann nur unter φ zu verstehen:

$$(31c)\qquad \varphi = \frac{n}{2\pi} e^{-\pi\varrho n} \left(-\frac{1-\varrho\cos\alpha}{u} + (1-\cos\alpha) \frac{1-x}{1-u x} \right)$$

bzw.

$$(31d)\qquad \varphi = \frac{n}{2\pi} e^{-\pi\varrho n} \left(-\frac{\varrho}{u} + \frac{1-x}{1-u x} \right).$$

Die Form des Integrals (30) ist mit Rücksicht auf die schon S. 459 erwähnte Methode der Sattelpunkte (Paß-Methode)[1]) gewählt. Wir entwickeln im Sinne dieser Methode

$$f(u) = f(u_0) + (u - u_0) f'(u_0) + \frac{(u-u_0)^2}{2} f''(u_0) + \frac{(u-u_0)^3}{6} f'''(u_0) + \cdots \tag{32}$$

und bestimmen die Sattelpunkte u_0 aus der Gleichung $f'(u_0) = 0$. Diese verlangt nach (31) mit Rücksicht auf den Wert von x in (28):

$$u_0^2 - (1-\varrho)\, u_0 + \frac{(1-\varrho)^2}{4 \sin^2 \alpha/2} = 0,$$

$$u_0 = \frac{1-\varrho}{2}\left(1 \pm i \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}\right). \tag{33}$$

Wir haben zu entscheiden, welcher von diesen beiden Sattelpunkten maßgebend ist, derjenige oberhalb oder unterhalb der reellen Achse. Das hängt davon ab, zu welchem von beiden der größere Wert des Absolut-Betrages von $\exp\{n f(u_0)\}$ oder, was auf dasselbe hinauskommt, des reellen Teiles von $f(u_0)$ gehört. Setzen wir:

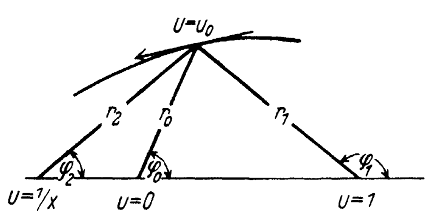


Fig. 62. Auswahl zwischen den beiden in Gl. (33) berechneten Sattelpunkten. Nachweis, daß der Sattelpunkt oberhalb der reellen Achse maßgebend ist.

$$u_0 = r_0\, e^{i\varphi_0},$$
$$u_0 - 1 = r_1\, e^{i\varphi_1},$$
$$u_0 - \frac{1}{x} = r_2\, e^{i\varphi_2},$$

so wird

$$\Re f(u_0) = \varrho(\varphi_1 - \varphi_0) + \varphi_2$$

und dies ist positiv, wenn u_0 oberhalb der reellen Achse liegt, vgl. Fig. 62, negativ im umgekehrten Falle. Es kommt also nur auf den Sattelpunkt

$$u_0 = \frac{1-\varrho}{2}\left(1 + i \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}\right) \tag{33a}$$

an, durch welchen wir uns den Integrationsweg hindurchgeführt denken[2]). Indem wir die langsam veränderliche Funktion $\varphi(u)$ durch $\varphi(u_0)$ ersetzen,

---

[1]) Vgl. etwa Frank-Mises (Riemann-Weber), 2. Aufl., Bd. I, S. 44, Bd. II, S. 834. Die Methode ist zuerst von Riemann in einem nachgelassenen Fragment von 1863 entwickelt, vgl. Ges. Werke, 2. Aufl., S. 424, Teubner, 1892, bei Gelegenheit eines Problems über hypergeometrische Reihen, welches dem unseren nahe verwandt ist. Die Methode wurde erst allgemein bekannt, als sie von P. Debye 1909 neu erfunden war bei seinen Untersuchungen über die Besselschen Funktionen.

[2]) Die Vorschrift von Debye, vgl. die vorige Anm., lautet, daß man die Integration auf der Kurve steilsten Anstiegs und Abfalls („steepest decent")

erhalten wir aus (30) mit Rücksicht auf (32) in der Integrationsvariablen $y = u - u_0$:

$$X = -\varphi(u_0)\, e^{n f(u_0)} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} e^{n \frac{y^2}{2} f''(u_0) + \cdots}\, dy. \tag{34}$$

Führen wir noch $z = \sqrt{n}\, y$ ein und beachten $\sqrt{n}\, \varepsilon \to \infty$ wegen $n \to \infty$, so wird mit der Abkürzung

$$a = -f''(u_0) \tag{34a}$$

bei Vernachlässigung der höheren Glieder im Exponenten

$$X = -\frac{\varphi(u_0)}{\sqrt{n}}\, e^{n f(u_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a}{2} z^2}\, dz = -\sqrt{\frac{2\pi}{n a}}\, \varphi(u_0)\, e^{n f(u_0)}. \tag{34b}$$

Nach (31a) haben wir hiernach

$$\left.\begin{matrix} F \\ F' \end{matrix}\right\} = \frac{e^{-\pi \varrho n}}{\sqrt{2\pi n a}} \left\{\begin{matrix} i/u_0 \\ -n/(1 - u_0 x) \end{matrix}\right\} e^{n f(u_0)}. \tag{35}$$

Für die Anwendungen in Kap. VII, § 8, brauchen wir ferner die Aggregate (31b) von F und F', und zwar für den besonderen Fall, daß die beiden in (33) berechneten Sattelpunkte einander sehr nahe rücken. Das ist der Fall, wenn $\operatorname{ctg} \alpha/2 \to 0$ geht, wenn also

$$\alpha' = \pi - \alpha \tag{36}$$

sehr klein wird. Der maßgebende Sattelpunkt ist dann nach (33a), unter Vernachlässigung höherer Potenzen von α':

$$u_0 = \frac{1 - \varrho}{2}\left(1 + \frac{i\alpha'}{2} + \frac{i\alpha'^3}{24}\right). \tag{36a}$$

Daraus folgt, vgl. auch die Bedeutung von x in (27):

$$\left\{\begin{aligned} 1 - u_0 &= \frac{1+\varrho}{2}\left(1 - \frac{1-\varrho}{1+\varrho}\frac{i\alpha'}{2} - \frac{1}{1+\varrho}\frac{\varrho\, i\alpha'^3}{24}\right), \\ 1 - u_0 x &= \frac{1+\varrho}{1-\varrho}\left(1 + \frac{\varrho}{1+\varrho}\, i\alpha' - \frac{\varrho}{1+\varrho}\frac{\alpha'^2}{2} - \frac{\varrho}{1+\varrho}\frac{i\alpha'^3}{6}\right) \end{aligned}\right. \tag{36b}$$

und nach (31), wenn wir in $f''(u_0)$ und $f'''(u_0)$ je mit der niedrigsten Potenz von α' abbrechen:

$$\left\{\begin{aligned} f''(u_0) &= -\frac{8\varrho\alpha'}{(1-\varrho)(1+\varrho)^2}, \quad f'''(u_0) = \frac{32 i \varrho}{(1-\varrho^2)^2}, \\ f(u_0) &= 2\pi\varrho - i(1+\varrho)\log\frac{1+\varrho}{1-\varrho} + \frac{\varrho}{1+\varrho}\frac{i\alpha'^2}{2} - \frac{\varrho(1-\varrho)}{(1+\varrho)^2}\frac{\alpha'^3}{6}. \end{aligned}\right. \tag{37}$$

---

führen soll. Der Weg kann aber von hieraus verschoben werden, wenn er nur keinen singulären Punkt (hier $u = 1/x$) überschreitet und von kleinen Werten des Integranden ausgehend nach eben solchen Werten hinführt. Den Nachweis dafür, daß diese Bedingungen bei der Rechnung des Textes tatsächlich erfüllt sind, haben wir unterdrückt. Das negative Vorzeichen in (34) und (34a) rührt daher, daß der Weg, wie in Fig. 62 angegeben, um die Punkte 0, 1 im positiven Sinne zu führen ist.

Wir benutzen, unter Abänderung von (34a), die Abkürzungen

(37a) $$\tfrac{1}{2} f''(u_0) = -a\alpha', \quad \tfrac{1}{6} f'''(u_0) = i b,$$

machen also

(37b) $$a = \frac{4\varrho}{(1-\varrho)(1+\varrho)^2}, \quad b = \frac{16}{3} \frac{\varrho}{(1-\varrho^2)^2}$$

und vervollständigen das Integral (34) durch Beibehaltung des nächsten Gliedes der Entwicklung (32) zu

(38) $$X = -\varphi(u_0)\, e^{n f(u_0)} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} e^{-n\alpha' a y^2 + i n b y^3} d y.$$

Wir führen als neue Integrationsvariable ein $z = \sqrt[3]{n}\, y$ und erhalten aus (38), ähnlich wie in (34b),

(38a) $$X = -\frac{\varphi(u_0)}{\sqrt[3]{n}} e^{n f(u_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a' z^2 + i b z^3} d z$$

mit der neuen Abkürzung[1])

(38b) $$a' = \sqrt[3]{n}\, \alpha' a.$$

Das Integral in (38a) läßt sich überführen in ein in der Beugungs-Theorie des Lichtes viel studiertes, nach Airy benanntes Integral:

(38c) $$A(q) = \tfrac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(t^3 - q t)} d t,$$

welches sich auf Besselsche Funktionen vom Index 1/3 zurückführen läßt. Es gilt[2]) nämlich ($H^{(1)}$ ist die „erste Hankelsche Funktion“, vgl. S. 24), wenn q wie bei uns in (39a) negativ-reell ist:

(38d) $$A(q) = -\frac{\pi}{6} \sqrt{|q|}\, e^{-\frac{i\pi}{3}} H^{(1)}_{1/3}\left[2 i \left(\frac{|q|}{3}\right)^{3/2}\right].$$

Um diesen Zusammenhang für unsere Zwecke verwerten zu können, setzen wir in (38a)

(39) $$z = \beta t + \gamma$$

und bestimmen β, γ so, daß im Exponenten des Integrals (38a) der Faktor von $i t^3$ gleich 1, der von t^2 gleich Null wird; der Faktor von t bestimmt dann

---

[1]) Daß wir den Grenzübergang $n \to \infty$ zwar in den Integrationsgrenzen, aber nicht in dieser Größe a' ausführen, ist eine mathematische Härte. Sie hat ihren Grund darin, daß wir gleichzeitig mit $n \to \infty$ auch den Grenzübergang $\alpha' \to 0$ zu betrachten haben werden. Näheres am Ende dieses Zusatzes.

[2]) Vgl. z. B. R. Weyrich. Die Zylinderfunktionen und ihre Anwendungen, Leipzig, Teubner (1937), S. 63.

das Argument q des Airyschen Integrals; das von t unabhängige Glied wird als Konstante C vor das Integral gezogen. Eine leichte Rechnung liefert

$$(39\text{a}) \quad \begin{cases} \beta = b^{-1/3}, \quad \gamma = -\frac{i}{3}\frac{a'}{b}, \quad q = -\frac{1}{3}\frac{a'^2}{b^{4/3}}, \quad C = e^{s} \\ \text{mit der Abkürzung } s = \frac{2}{27}\frac{a'^3}{b^2} = 2\left(\frac{|q|}{3}\right)^{3/2} = \frac{n\,\alpha'^3}{6}\frac{\varrho\,(1-\varrho)}{(1+\varrho)^2}. \end{cases}$$

Dann folgt nach (38a, b, c)

$$(39\text{b}) \qquad X = \frac{\pi}{4\sqrt{3}}(1-\varrho)\,\alpha'\,\varphi\,(u_0)\,e^{n f(u_0) + s - \frac{i\pi}{3}}\,H^{(1)}_{1/3}(i\,s).$$

Setzen wir hier $f\,(u_0)$ aus (37) und $\varphi\,(u_0)$ aus (31d) mit Rucksicht auf (36b) ein, [in $\varphi\,(u_0)$, nicht aber in dem empfindlicheren $\exp\{n\,f\,(u_0)\}$ darf der Übergang zu $\alpha' \to 0$ gemacht werden], so erhalten wir als Wert von Q, Gl. (31b):

$$(40) \quad Q = -\frac{n\,\alpha'}{8\sqrt{3}}(1-\varrho)\,e^{\varrho\,n\left(\pi + \frac{i}{2}\frac{\alpha'^2}{1+\varrho}\right)}\left(\frac{1+\varrho}{1-\varrho}\right)^{-i(1+\varrho)\,n} e^{\frac{2i\pi}{3}}\,H^{(1)}_{1/3}(s).$$

Entnehmen wir aber $\varphi\,(u_0)$ statt aus (31d) aus (31c), suchen also nicht Q, sondern P zu berechnen, so stoßen wir auf die Schwierigkeit, daß dann, in gleicher Naherung namlich mit $\alpha' \to 0$ gerechnet, $\varphi\,(u_0) = 0$ wird. Dies heißt natürlich nichts anderes als daß die bisherige Naherung im Falle von P nicht ausreicht, daß vielmehr jetzt auch $\varphi\,(u)$ an der Stelle $u = u_0$ entwickelt und durch das nachste mit $u - u_0 = y$ proportionale Glied der Entwicklung vervollständigt werden muß. Statt des Integrals in (38c) tritt dann auf:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(t^3 - q t)}\,t\,d\,t = 2\,i\,A'(q),$$

also die Ableitung des Airyschen Integrals, welches sich durch eine zu (38d) analoge Formel auf die Hankelsche Funktion

$$H^{(1)}_{2/3}\left[2\,i\left(\frac{|q|}{3}\right)^{3/2}\right]$$

zurückführen laßt. Für P ergibt sich auf diese Weise statt (40)

$$(40\text{a}) \quad P = \frac{i\,n\,\alpha'^2}{8\sqrt{3}}(1-\varrho)\,e^{\varrho\,n\left(\pi + \frac{i}{2}\frac{\alpha'^2}{1+\varrho}\right)}\left(\frac{1+\varrho}{1-\varrho}\right)^{-i(1+\varrho)\,n} e^{\frac{5i\pi}{6}}\,H^{(1)}_{2/3}(s),$$

mit dem gleichen, in (39a) vermerkten Werte von s wie vorher.

Die Ausdrücke vereinfachen sich, wenn man zum absoluten Betrag von P und Q übergeht. Mit Rücksicht darauf, daß

$$e^{i\frac{\pi}{2}(p+1)}\,H_p\,(i\,s),$$

bei reellem s reell ist (vgl. Jahnke-Emde, 2. Aufl., S. 199, 3. Aufl., S. 133), hat man

$$(41)\qquad \left.\begin{matrix}|P|^2\\ |Q|^2\end{matrix}\right\} = \frac{1}{64}\frac{n^2}{3}\cdot(1-\varrho)^2 e^{2\varrho n\pi}\left\{\begin{matrix}\left|\alpha'^2 e^{-\frac{5i\pi}{6}} H^{(1)}_{2/3}(is)\right|^2\\ \left|\alpha' e^{-\frac{2i\pi}{3}} H^{(1)}_{1/3}(is)\right|\end{matrix}\right. .$$

Diese Ausdrucke wurden in VII, § 8 zur Berechnung der Bremsstrahlungs-Matrixelemente bei weichen Rontgenstrahlen benotigt, welche dort S. 559 durch Integration von $|P|^2$, $|Q|^2$ nach α' gewonnen wurden. Dabei zeigte sich, daß gerade die kleinen Werte von α', fur welche bei großem n das Produkt $n\,\alpha'^3$ und daher, vgl. (39a), das Argument s der Hankelschen Funktionen endlich ist, den Haupt-Beitrag zur Integration liefern. Dies ist der Grund, weshalb wir die in (38b) definierte Hilfsgroße a' (trotz der Anm. 1 daselbst!) als endlich und als von gleicher Größenordnung mit b behandeln mußten. Fur großere Werte von α', für welche $n\,\alpha'^3$ und s ins Unendliche wachsen, ist a' von höherer Ordnung als b. In diesem Falle kann im Integral (38a) b gegen a' vernachlassigt werden, d. h. es kann die Entwicklung (32) von f mit dem quadratischen Gliede abgebrochen werden. Man fallt dann auf die in den Gln. (34), (34b) durchgefuhrte gewöhnliche Sattelpunkts-Methode zuruck, von der unsere jetzige Rechnung mit dem Airyschen Integral eine Verallgemeinerung ist.

17. Über die Kleinschen Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ und ihre Bedeutung für die Dirac-Theorie. Zum Schluß von Kap. IV, § 6

In der Theorie des Kreisels hat Felix Klein[1]) zur Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe, statt der klassischen Winkel von Euler, gewisse schon von Cayley eingefuhrte Parameter benutzt, die nicht nur in kinematischer, sondern auch in dynamischer Hinsicht die einfachsten Elemente der Theorie bilden. Wir wollen hier zeigen, daß dieselben Parameter, sinngemäß erweitert, auch die Probleme der vierdimensionalen Drehung (allgemeine Lorentz-Transformation) vereinfachen und den naturlichen Zugang zu dem in der Theorie der Dirac-Gleichung oft verwendeten Spinorenkalkül bilden. Zuvor mussen wir die alteren Ergebnisse der gewohnlichen Drehungstheorie ohne Beweis zusammenstellen.

A. Die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ im Dreidimensionalen

Bei den dreidimensionalen Drehungen wird der Minimalkegel (die Kugel vom Radius Null) in sich transformiert. Aus

$$x^2 + y^2 + z^2 = 0 \quad \text{folgt} \quad x'^2 + y'^2 + z'^2 = 0.$$

[1]) F. Klein und A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels, Leipzig bei Teubner, Kap. I, insbesondere § 2, 3, 4.

Wir schreiben dafür

$$\frac{x + i\,y}{z} = -\frac{z}{x - i\,y} = \lambda \tag{1}$$

bzw.

$$\frac{x' + i\,y'}{z'} = -\frac{z'}{x' - i\,y'} = \lambda'. \tag{2}$$

λ und λ' sind gewöhnliche komplexe Zahlen. Sie charakterisieren die Erzeugenden des Minimalkegels in ihrer Anfangslage $x : y : z$ und ihrer Endlage $x' : y' : z'$. Zwischen λ und λ' besteht der ein-eindeutige, also lineare Zusammenhang:

$$\lambda' = \frac{\alpha\,\lambda + \beta}{\gamma\,\lambda + \delta}. \tag{3}$$

Ebenso wie die λ, λ' sind die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ gewöhnliche komplexe Zahlen, die man offenbar der Beziehung

$$\alpha\,\delta - \beta\,\gamma = 1 \tag{4}$$

unterwerfen kann. Sie genügen den Realitäts-Bedingungen

$$\alpha = \delta^*, \quad \beta = -\gamma^*, \tag{5}$$

also auch

$$\delta = \alpha^*, \quad \gamma = -\beta^*.$$

Hiernach enthalten unsere vier komplexen Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ nur vier und wegen der Bedingung (4) sogar nur drei reelle Bestimmungsstücke. Die Zahl 3 stimmt überein mit der Mächtigkeit ∞^3 der möglichen reellen Drehungen.

Die Zusammensetzung zweier Drehungen $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1$ und $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2$ (letztere bezogen auf die durch die erste verdrehte Lage des Systems) liefert für die resultierenden Drehungsparameter $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ die bilineare Darstellung:

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_1\,\alpha_2 + \gamma_1\,\beta_2, & \beta = \beta_1\,\alpha_2 + \delta_1\,\beta_2, \\ \gamma = \alpha_1\,\gamma_2 + \gamma_1\,\delta_2, & \delta = \beta_1\,\gamma_2 + \delta_1\,\delta_2. \end{cases} \tag{6}$$

Man kann sie dazu benutzen, um die $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ durch die Eulerschen Winkel ϑ, φ, χ auszudrücken (φ = Drehung um die z-Achse, ϑ = Drehung um die durch φ verdrehte x-Achse, χ = Drehung um die durch ϑ verdrehte z-Achse). Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \alpha &= \cos\frac{\vartheta}{2}\,e^{\frac{i}{2}(\varphi + \chi)}, & \beta &= -i\sin\frac{\vartheta}{2}\,e^{-\frac{i}{2}(\varphi - \chi)}, \\ \gamma &= -i\sin\frac{\vartheta}{2}\,e^{\frac{i}{2}(\varphi - \chi)}, & \delta &= \cos\frac{\vartheta}{2}\,e^{-\frac{i}{2}(\varphi + \chi)}. \end{aligned} \tag{7}$$

Wir zerlegen die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ in ihre reellen und imaginären Teile, schreiben also mit Rücksicht auf (5)

$$\begin{cases} \alpha = D + i\,C, & \beta = -B - i\,A, \\ \gamma = B - i\,A, & \delta = D - i\,C \end{cases} \tag{8}$$

und haben wegen (4)

$$A^2 + B^2 + C^2 + D^2 = 1. \tag{9}$$

Diese vier reellen Drehungsparameter A, B, C, D fassen wir zusammen zu der Quaternion

$$S = i\,A + j\,B + k\,C + D \tag{10}$$

mit den Rechenregeln (IV. 5. 9) fur die $i\,j\,k$. Die reziproke Quaternion, definiert durch $S\,S^{-1} = 1$, ist dann:

$$S^{-1} = -i\,A - j\,B - k\,C + D. \tag{11}$$

Entsprechend fassen wir auch den Koordinatenvektor vor und nach der Drehung zusammen zu

$$\mathfrak{r} = i\,x + j\,y + k\,z, \quad \mathfrak{r}' = i\,x' + j\,y' + k\,z' \tag{12}$$

und behaupten, daß die durch die $A\;B\;C\;D$ spezifizierte orthogonale Transformation dargestellt wird durch die Quaternionenformel

$$\mathfrak{r}' = S\,\mathfrak{r}\,S^{-1}. \tag{13}$$

Man sieht unmittelbar, daß bei Iteration aus (13) die für die Orthogonalität charakteristische Beziehung entsteht:

$$\mathfrak{r}'^2 = \mathfrak{r}^2. \tag{14}$$

(13) ist die kompendiöseste Darstellung der allgemeinen dreidimensionalen orthogonalen Transformation. Man erhalt die gewöhnliche Form, das von den $i\,j\,k$ freie System linearer Gleichungen offenbar dadurch, daß man die rechte Seite von (13) mittels der Operationsregeln (IV. 5. 9) formal ausrechnet und die Koeffizienten von $i\,j\,k$ rechts und links vergleicht. Diese Koeffizienten ergeben sich dabei als quadratische Formen der A, B, C, D, also der trigonometrischen Funktionen der halben Eulerschen Winkel, welche sich dann in Linearformen der trigonometrischen Funktion der ganzen Eulerschen Winkel umrechnen lassen.

B. Die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ in der Theorie der Lorentz-Transformationen

Bei den vierdimensionalen Drehungen des $x, y, z, i\,c\,t$-Raumes wird der Lichtkegel (Minkowskis Vor- und Nachkegel) in sich transformiert. Aus

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = 0 \quad \text{folgt} \quad x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2 t'^2 = 0.$$

Wir schreiben dafur

$$\frac{x + i\,y}{c\,t + z} = \frac{c\,t - z}{x - i\,y} = \lambda \tag{15}$$

bzw.

$$\frac{x' + i\,y'}{c\,t' + z'} = \frac{c\,t' - z'}{x' - i\,y'} = \lambda'. \tag{16}$$

λ und λ' sind gewöhnliche komplexe Zahlen. Jedem Werte λ entspricht eine zweidimensionale Ebene, nämlich das Schnittgebilde der beiden dreidimensionalen Ebenen

$$x + i\,y - \lambda\,(z + c\,t) = 0 \quad \text{und} \quad \lambda\,(x - i\,y) + z - c\,t = 0,$$

welches als Erzeugende auf dem Lichtkegel verläuft; ebenso jedem Werte λ'. Durch die Drehung (allgemeine Lorentz-Transformation) werden die beiden Scharen von Erzeugenden einander ein-eindeutig zugeordnet. Daher entsprechen die beiden komplexen Ebenen der λ und λ' einander Punkt für Punkt und es besteht der lineare Zusammenhang:

$$\lambda' = \frac{\alpha\lambda + \beta}{\gamma\lambda + \delta}. \tag{17}$$

Wieder sind die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ gewöhnliche komplexe Zahlen, die man so normieren kann, daß

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1 \tag{18}$$

wird. Aber die Realitätseinschrankungen (5) fallen fort. Die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind jetzt also nur durch die Bedingung (18) eingeschrankt. Sie repräsentieren daher drei Komplexe, also sechs reelle Bestimmungsstücke. Dies stimmt überein mit der Mächtigkeit ∞^6 der vierdimensionalen Drehgruppe $\left(6 = \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2}\right)$.

Bei der vierdimensionalen Drehgruppe interessieren wir uns vornehmlich fur die Raum-Zeit-Transformationen. Wir betrachten also z. B. eine Lorentz-Transformation in der z, ct-Ebene. Schreiben wir vorübergehend $x_1\, x_2\, x_3\, x_4$ fur $x\, y\, z, i\, c\, t$, so wird diese Transformation bekanntlich am einfachsten dargestellt durch[1])

$$x_3' + i\, x_4' = e^{iX}(x_3 + i\, x_4), \quad x_2' = x_2, \quad x_1' = x. \tag{19}$$

Dabei ist X nach S. 265 durch die Translationsgeschwindigkeit v des gestrichenen gegen das ungestrichene System folgendermaßen gegeben:

$$\operatorname{tg} X = i\beta, \quad \beta = \frac{v}{c}. \tag{20}$$

X ist also ein imaginarer Winkel.

Gleichung (19) lautet, in die ursprunglichen Koordinaten übertragen:

$$z' - ct' = e^{iX}(z - ct), \quad x' = x, \quad y' = y.$$

Der Vergleich mit (15), (16) ergibt

$$\lambda' = e^{iX}\lambda \tag{21}$$

und der Vergleich mit (17), (18)

$$\beta = \gamma = 0, \quad \frac{\alpha}{\delta} = \alpha^2 = \frac{1}{\delta^2} = e^{iX}, \tag{22}$$

$$\alpha = e^{\frac{iX}{2}}, \quad \delta = e^{-\frac{iX}{2}}. \tag{23}$$

Wir haben also auch hier das charakteristische Auftreten der halben Winkel, während durch (20) zunächst die Tangente des ganzen Winkels X bestimmt ist. Da X rein imaginär ist, sind α und δ nach (23) reell und nicht zueinander konjugiert.

---

[1]) Die Bezeichnung X für den imaginären Drehwinkel ist gewählt, um mit Gl. (IV. 6. 35) in Einklang zu sein.

Die Zusammensetzungsregel (6) bleibt ungeändert bestehen. Man kann sie benutzen, um der Translation nach der z-Achse eine solche nach der y- oder x-Achse zu überlagern. Dabei entsteht eine Darstellung der $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ für die zusammengesetzte Lorentz-Transformation, welche der Darstellung (7) entspricht.

Obschon die $\alpha\,\beta$ nicht mehr konjugiert zu δ, $-\gamma$ sind, können wir sie in eine Form schreiben, die der Zerlegung (8) analog ist, nämlich

$$(24)\quad \begin{cases} \alpha = (D' + D'') + i\,(C' + C''), & \beta = -(B' + B'') - i\,(A' + A''), \\ \gamma = (B' + B'') - i\,(A' + A''), & \delta = (D' + D'') - i\,(C' + C''), \end{cases}$$

mit der Verabredung, daß die $A' \ldots D'$ reell, die $A'' \ldots D''$ rein imaginär sein sollen; erstere entsprechen den gewöhnlichen dreidimensionalen Drehungen, letztere den Raum-Zeit-Drehungen. Die Konjugiertheit der Ansätze (24) ist dann nur eine scheinbare, in Wirklichkeit sind wegen der Imaginarität von $A'' \ldots$, z. B. die reellen Teile von α und δ, nämlich $D' + i\,C''$ und $D' - i\,C''$, nicht einander gleich. Zwischen den acht Parametern $A' \ldots D''$ bestehen wegen (18) noch zwei Relationen. Wir erhalten sie, indem wir (24) in (18) einsetzen und Reelles und Imaginäres trennen:

$$(25)\quad \begin{cases} A'^2 + A''^2 + B'^2 + B''^2 + C'^2 + C''^2 + D'^2 + D''^2 = 1, \\ A'A'' + B'B'' + C'C'' + D'D'' = 0. \end{cases}$$

(Man bemerke dabei, daß die $A''^2 \ldots$ nach Definition negative reelle Zahlen sind.)

Wir fassen die acht Elemente $A', \ldots, D''$ hyperkomplex zusammen. Dazu bieten sich uns die acht Einheiten der Biquaterniongruppe aus Gl. (IV. 5. 4) dar, die wir folgendermaßen abteilen und gegen früher modifizieren:

$$\gamma_{23},\ \gamma_{31},\ \gamma_{12},\ 1;\ \gamma_{14},\ \gamma_{24},\ \gamma_{34},\ \gamma$$

mit der Abkürzung (das negative Vorzeichen ist für das Folgende bequem):

$$\gamma = -\gamma_{1234}.$$

Wir bemerken dabei, daß die Multiplikation mit -1, wie S. 238 bemerkt, zu der Gruppe adjungiert werden sollte. Die Zuordnung dieser γ-Produkte zu den acht Drehungsparametern $A' \ldots D''$ ist einleuchtend: die ersten vier sollen den gewöhnlichen Raumdrehungen entsprechen (man beachte das Bildungsgesetz der Indizes der γ_{ik}) und sind den Parametern $A' \ldots D'$ zuzuordnen; die letzten vier sollen den Raum-Zeit-Drehungen entsprechen (Vorkommen des Index 4) und der Reihe nach den Parametern $A'' \ldots D''$ zugeordnet werden. Wir setzen also

$$(26)\quad \begin{aligned} S = {} & \gamma_{23} A' + \gamma_{31} B' + \gamma_{12} C' + D' \\ & + \gamma_{14} A'' + \gamma_{24} B'' + \gamma_{34} C'' + \gamma D''. \end{aligned}$$

Als reziproke Biquaternion S^{-1} ist anzusetzen:

$$(27)\quad \begin{aligned} S^{-1} = {} & -\gamma_{23} A' - \gamma_{31} B' - \gamma_{12} C' + D' \\ & - \gamma_{14} A'' - \gamma_{24} B'' - \gamma_{34} C'' + \gamma D''. \end{aligned}$$

Zum Beweise bilden wir

$$S S^{-1} = (D' + \gamma D'')^2 - (\gamma_{23} A' + \cdots \gamma_{34} C'')^2.$$

Wir beachten

$$\gamma^2 = 1, \quad \gamma_{ik}^2 = -1,$$

$$\gamma_{23}\gamma_{14} = \gamma_{14}\gamma_{23} = \gamma_{12}\gamma_{34} = \cdots = -\gamma$$

und erhalten

$$S S^{-1} = A'^2 + A''^2 + \cdots + D'^2 + D''^2 + 2\gamma (A' A'' + \cdots + D' D'').$$

Dies ist gleich 1 wegen der Bedingungen (25), womit unser Ansatz (27) gerechtfertigt ist.

Entsprechend fassen wir nun auch die Koordinaten eines beliebigen Raum-Zeit-Punktes vor und nach der Lorentz-Transformation zusammen zu den Vierervektoren

$$\text{(28)} \qquad \mathfrak{R} = \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2 + \gamma_3 x_3 + \gamma_4 x_4, \quad \mathfrak{R}' = \gamma_1 x_1' + \gamma_2 x_2' \gamma_3 x_3' + \gamma_4 x_4'$$

und behaupten, daß die durch $A' \ldots D'$, $A'' \ldots D''$ spezifizierte allgemeine Lorentz-Transformation dargestellt wird durch die Biquaternionenformel

$$\text{(29)} \qquad \mathfrak{R}' = S \mathfrak{R} S^{-1}.$$

Zunächst überzeugen wir uns wieder unmittelbar, daß bei Iteration aus (29) die für die Lorentz-Invarianz charakteristische Beziehung entsteht

$$\text{(29a)} \qquad R'^2 = R^2$$

mit

$$R^2 = \sum x_i^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 \quad \text{usw.}$$

Darüber hinaus läßt sich nachrechnen, daß Gl. (29) bei der in (26) und (24) enthaltenen Zuordnung zwischen S und $\alpha\, \beta\, \gamma\, \delta$ genau übereinstimmt mit der durch die ursprünglichen Gln. (15) bis (17) dargestellten Lorentz-Transformation. Dies wird sogleich an dem speziellen Beispiel (30) gezeigt werden.

(29) ist wieder die kompendiöseste Form, in die man die allgemeine Lorentz-Transformation schreiben kann. Würde man sie unter Anwendung der γ-Relationen ausrechnen, so erhielte man durch Vergleich der Faktoren von $\gamma_1 \ldots \gamma_4$ links und rechts eine lineare Darstellung der x' durch die x mit Koeffizienten, die wieder quadratisch von den $A' \ldots D''$ abhängen und sich in trigonometrische Funktionen der ganzen Eulerschen Winkel $\vartheta \ldots$ sowie der ganzen imaginären Drehwinkel $\Theta \ldots$ darstellen lassen.

Bei der in (19) betrachteten speziellen Lorentz-Transformation (Drehung in der x_3, x_4-Ebene) reduziert sich die allgemeine Darstellung (IV. 6. 35), mit S statt T geschrieben, auf

$$\text{(30)} \qquad S = e^{\gamma_{34} \frac{X}{2}}, \quad S^{-1} = e^{-\gamma_{34} \frac{X}{2}}.$$

Es wird dann nach (26)

$$A' = B' = C' = A'' = B'' = D'' = 0,$$

$$D' = \cos\frac{X}{2}, \quad C'' = \sin\frac{X}{2}$$

und wegen (24)

$$\alpha = \cos\frac{X}{2} + i\sin\frac{X}{2} = e^{i\frac{X}{2}}, \quad \beta = 0,$$

$$\gamma = 0, \quad \delta = \cos\frac{X}{2} - i\sin\frac{X}{2} = e^{-i\frac{X}{2}}.$$

Dies stimmt überein mit den Gln. (22), (23). Gleichzeitig liefert (29) nach Einsetzen von (30) und gehöriger Reduktion durch Vergleich der Koeffizienten von $\gamma_1 \ldots \gamma_4$ genau die Gln. (19). Die Übereinstimmung unserer Operatoren-Darstellung (29) mit der ursprünglichen Darstellung durch die $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ hat sich also in diesem Beispiel bewährt.

C. Zweideutigkeitsfragen, Spinorenkalkül

Statt der in (15) gewählten Faktorenzerlegung hatten wir offenbar auch setzen können

$$\frac{x + i\,y}{c\,t - z} = \frac{c\,t + z}{x - i\,y} = \dot{\lambda}. \tag{31}$$

Dieses $\dot{\lambda}$ (die Punktbezeichnung entspricht der Spinorenschreibweise) ist, wie der Vergleich mit (15) zeigt, gleich $1/\lambda^*$, geht also nicht aus λ durch lineare Transformation hervor[1]) und muß daher als neue Variable geführt werden. Ebenso kann man (10) ersetzen durch

$$\frac{x' + i\,y'}{c\,t' - z'} = \frac{c\,t' + z'}{x' - i\,y'} = \dot{\lambda}'. \tag{32}$$

$\dot{\lambda}$ und $\dot{\lambda}'$ sind die komplexen Parameter einer zweiten Schar „erzeugender" zweidimensionaler Ebenen des Lichtkegels, die bei der Lorentz-Transformation ineinander übergeführt werden. Daher gilt abermals eine lineare Beziehung von der Form

$$\dot{\lambda}' = \frac{\dot{\alpha}\,\dot{\lambda} + \dot{\beta}}{\dot{\gamma}\,\dot{\lambda} + \dot{\delta}}. \tag{33}$$

Der Vergleich mit der zu (17) konjugierten Gleichung zeigt dann mit Rücksicht auf den Zusammenhang zwischen $\dot{\lambda}, \dot{\lambda}'$ und $\lambda^*, \lambda^{*\prime}$

$$\dot{\delta} = \delta^*, \quad \dot{\gamma} = \beta^*, \quad \dot{\beta} = \gamma^*, \quad \dot{\alpha} = \delta^*. \tag{34}$$

Die Vertauschung von λ mit $\dot{\lambda}$ bedeutet auf den Koordinatenraum der $x\,y\,z, ct$ übertragen, eine Transformation von der Determinante -1, nämlich

[1]) Im Gegensatz zum dreidimensionalen Falle, wo das durch die entsprechende Umgruppierung in (1) zu definierende $\dot{\lambda}$ gleich $-\lambda$ wird.

nach (15) und (31) die Spiegelung an der z-Ebene. Die eigentliche Lorentz-Gruppe umfaßt nur die orthogonalen Transformationen der Determinante + 1. Indem man eine Spiegelung hinzunimmt, erweitert man die Lorentz-Gruppe. Die Dirac-Gleichung ist invariant gegenüber dieser erweiterten Lorentz-Gruppe. Auch die abstrakte Spinorentheorie, die sich als ein der Dirac-Theorie angepaßtes Instrument entwickelt hat und von Van der Waerden[1]) erstmalig kodifiziert worden ist, spielt sich in dieser erweiterten Gruppe ab. Indem man homogen macht, also $\lambda = \lambda_1/\lambda_2$, $\dot{\lambda} = \dot{\lambda}_1/\dot{\lambda}_2$ setzt, erhält man als allgemeinste Spinorentransformation einen linearen Zusammenhang zwischen den gestrichenen und ungestrichenen vier Größen $\lambda_1\, \lambda_2\, \dot{\lambda}_1\, \dot{\lambda}_2$, der im Falle der eigentlichen Lorentz-Gruppe zerfällt in die Gleichungspaare

$$\lambda_1' = \alpha\, \lambda_1 + \beta\, \lambda_2, \qquad \dot{\lambda}_1' = \dot{\alpha}\, \dot{\lambda}_1 + \dot{\beta}\, \dot{\lambda}_2,$$
$$\lambda_2' = \gamma\, \lambda_1 + \delta\, \lambda_2, \qquad \dot{\lambda}_2' = \dot{\gamma}\, \dot{\lambda}_1 + \dot{\delta}\, \dot{\lambda}_2,$$

wo die Koeffizienten durch die Gl. (34) einander zugeordnet sind.

[1]) L. van der Waerden, Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik. Berlin. Julius Springer, 1932.

Namen- und Sachverzeichnis

Berichtigungen während des Druckes

S. 29/30. Zu den hier gegebenen Zitaten ist hinzuzufugen: P. S. Epstein, Proc. Nat. Ac. (Washington) **16**, 627 (1930), wo in allgemeinster Weise diejenige Form einer Potential-Schwelle oder eines Potential-Walles ermittelt wird, bei der sich die Wellengleichung durch hypergeometrische Funktionen integrieren laßt. Anwendung auf die Reflexion der Radio-Wellen an der Ionosphare, Darstellung des Reflexions-Koeffizienten durch ein Produkt von Γ-Funktionen, entsprechend unseren Gln. (17) von S. 32 und (24), (24a) von S. 799, 800. Vgl. auch K. Rawer, Hochfrequenztechnik **53**, 150 (1939).

S. 74. In Gl. (37) fur J lies $P_l^m(\cos\vartheta)\, P_{l'}^m(\cos\vartheta)$.

S. 81. Im ersten Gliede der Gl. (11a) lies

$$\Sigma\Sigma 1 \quad \text{statt} \quad \Sigma\Sigma m.$$

S. 107. In Zeile 6 des letzten Absatzes lies § 5 statt § 6.

S. 151. In der Zeile vor Gl. (11) lies (7) statt (5).

S. 158. Letzte Zeile von Anm. 2 lies: **41** statt **42**.

S. 161. In Gl. (6) lies mit Rucksicht auf Gl. (13) und (20) in Zusatz **10**:

$$|g^{kl}| \quad \text{statt} \quad |g_{kl}|.$$

S. 196. In der letzten Zeile von § 5 lies (7. 11) statt (6. 11a).

S. 255. Auf der linken Seite von Gl. (47) fallt das Komma zwischen $\overline{\Gamma}_{\lambda'}$ und γ_4 fort.

S. 272. Auf der rechten Seite von Gl. (20) lies $\mp k$ statt $\pm k$.

S. 280. Schluß von § 7: Man vergleiche hierzu eine Note von S. Pasternack, Phys. Rev. **54**, 1113 (1938).

S. 337. Zu Zeile 2 und 3 v. o. teilt mir Herr A. Kratzer mit, daß eine Kontrolle der Mottschen Rechnungen durch Herrn Kleineidam die zweite Lösung der hier genannten Alternative wahrscheinlich mache, daß aber die endgultige Entscheidung noch ausstehe.

S. 404. In Zeile 5 v. u. lies auf 70% statt um 70%.

S. 568. In Anm. 1 lies Kirkpatrick statt Kirkpartrick.

S. 587. In Zeile 4 v. u. lies (2. 32) statt (2. 28).

S. 627. In Anm. 1 lies Bartlett statt Bartlott.

S. 726. Die zweite Zeile von Gl. (11) soll heißen

$$\frac{\partial D u v}{\partial x} + \frac{\partial E u v}{\partial y} - F u v.$$

S. 735. Die Unterscheidung zwischen elektrischer und magnetischer Multipolstrahlung wurde zuerst in der S. 741 zitierten Dissertation von Brinkman begrundet.

S. 782. In Gl. (3) lies $\sigma_2\,\sigma_1$ und $\sigma_1\,\sigma_2$ statt σ_{21} und σ_{12}.